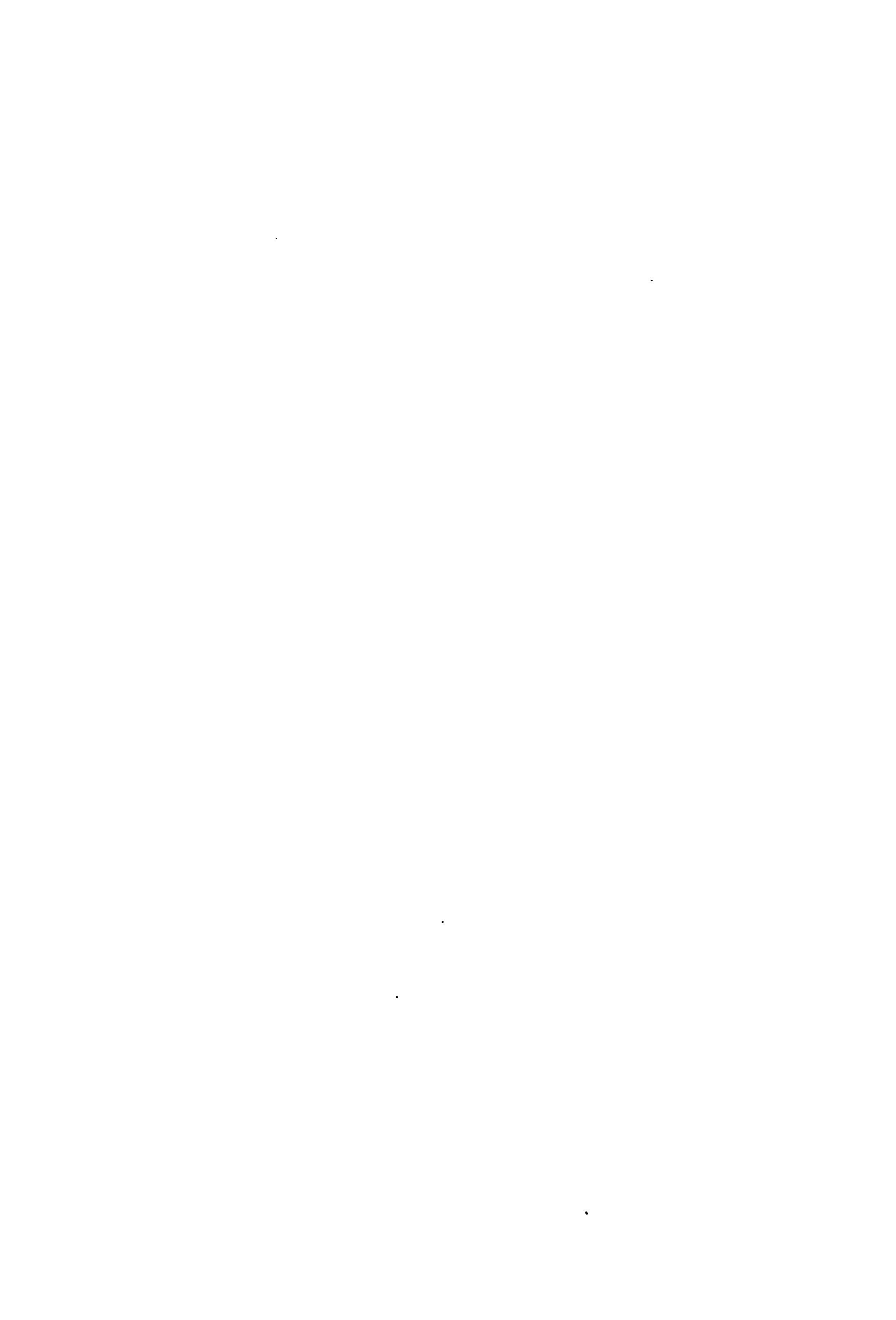


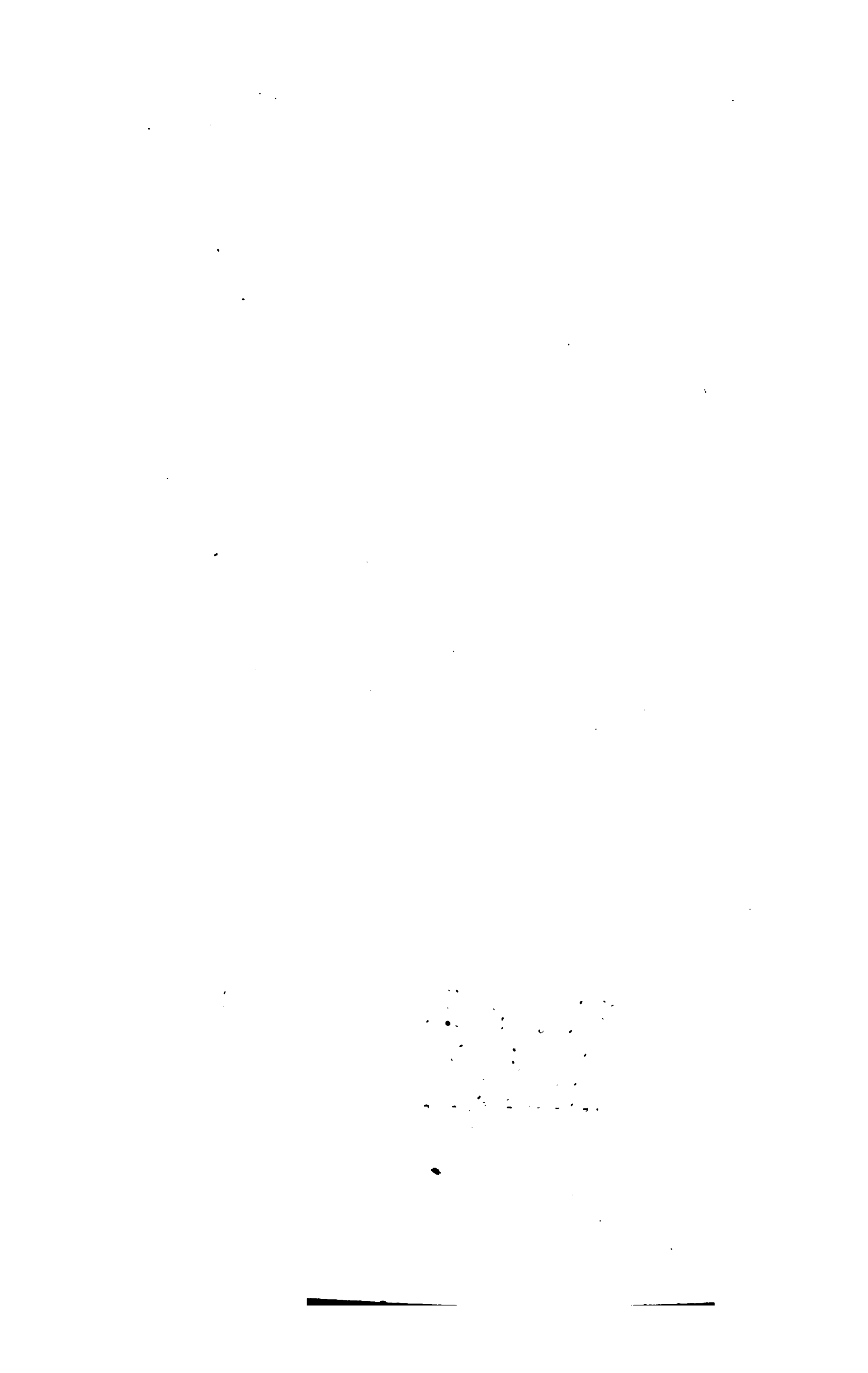












JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

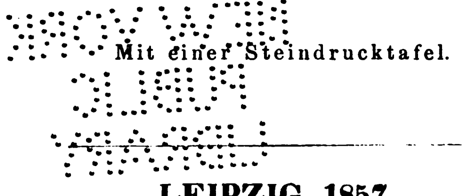
UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1857.

ZWEITER BAND.



Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1857.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

71

EIN UND SIEBZIGSTER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1857.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des ein und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

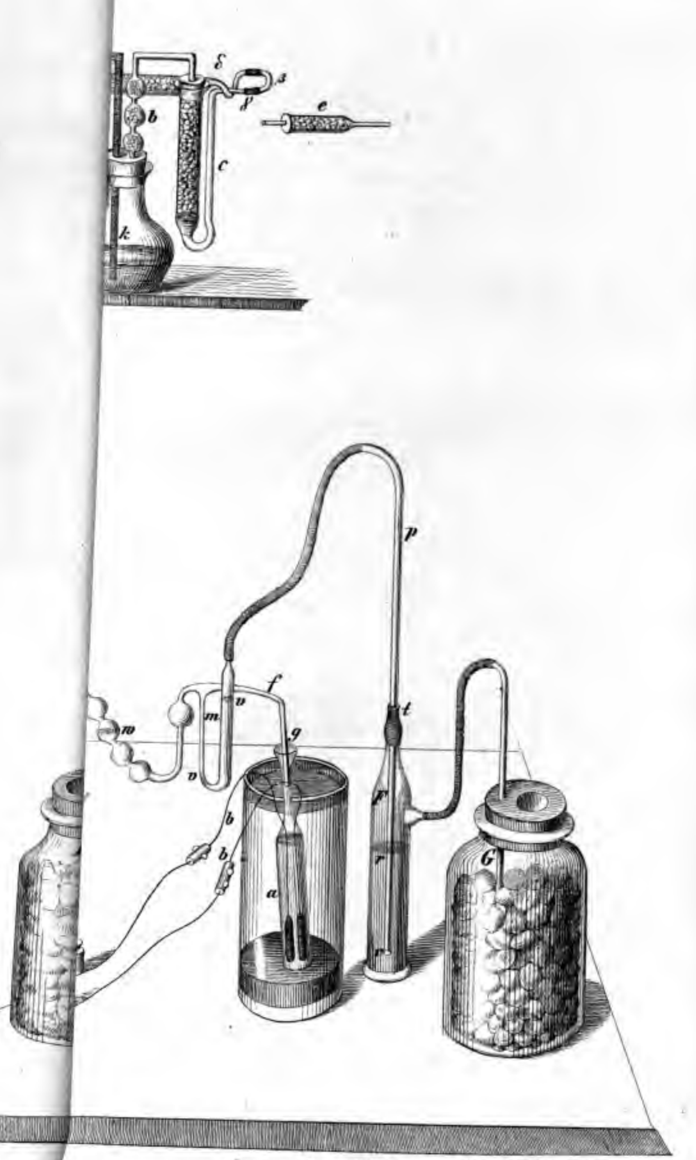
Fünftes Heft.

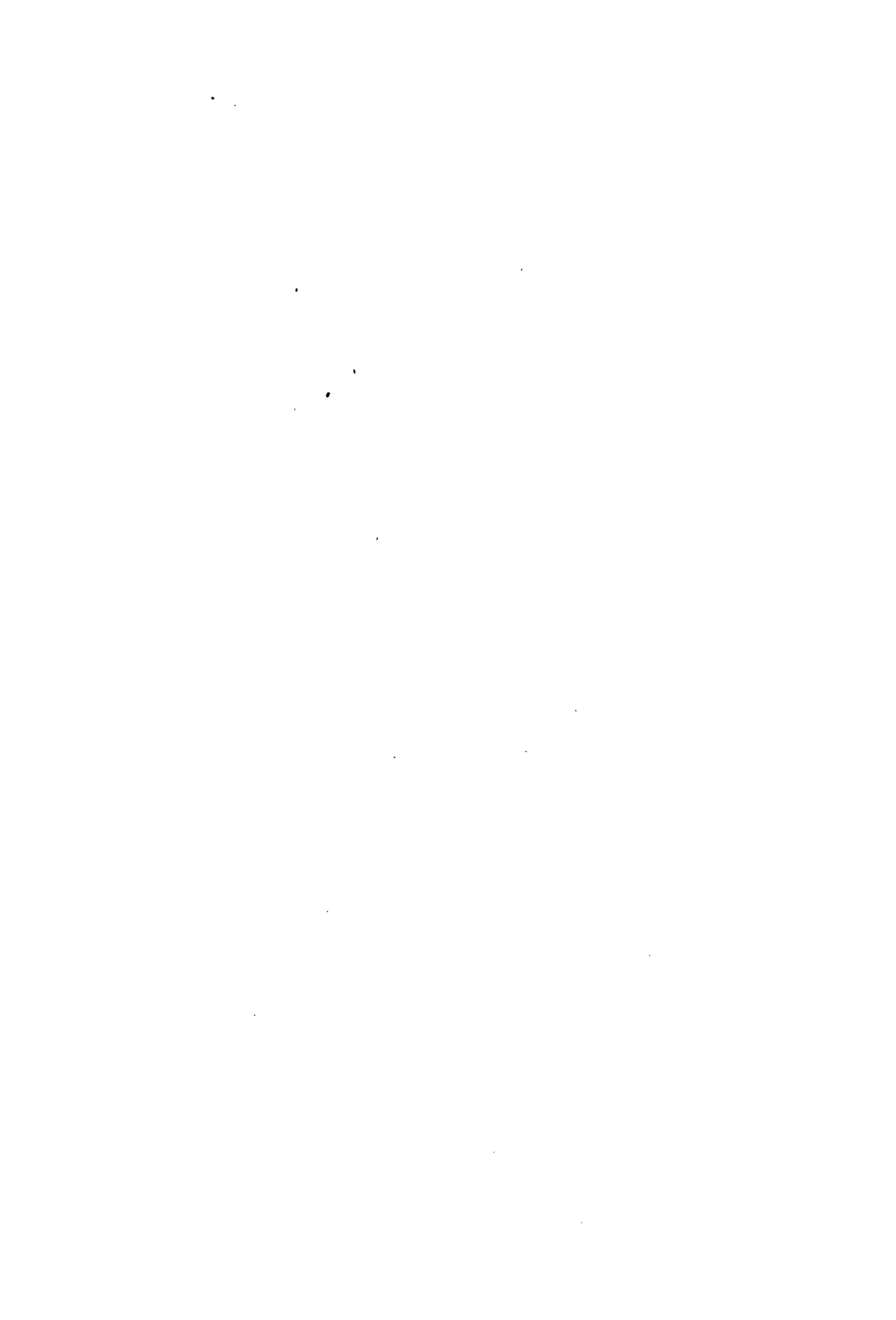
Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

Fig. 3.





I.

Physikalisch-chemische Untersuchung des alkalischen Schwefelwassers vom Stachelberg im Canton Glarus.

Von

Theodor Simmler aus Zürich,
gegenwärtig erster Assistent am chem. Laborat. bei Herrn Prof. Löwig in Breslau.

Diese Abhandlung ist eigentlich nur ein kurzer Auszug aus einer grössern, fast monographischen Arbeit, über das Stachelberger Mineralwasser im Canton Glarus. Ich füge hier die erläuternde Bemerkung bei, dass die philosophische Facultät der Hochschule Zürich diese Untersuchung als Preisaufgabe für die Jahre 1853 und 1854 ausschrieb. Ermuntert damals durch die Herrn Prof. Dr. Ed. Schweizer und Dr. A. Escher von der Linth, entschloss ich mich auch sofort die Arbeit in Angriff zu nehmen, besuchte zu diesem Behufe im Sommer 1853 und im Frühling 1854 die 20 Stunden von Zürich entfernte Quelle. Durch Störungen mannigfacher Art wurde ich leider verhindert, die Arbeit rechtzeitig einzureichen, da aber auch von anderer Seite nichts zur Oeffentlichkeit kam und bis zur Stunde neuere, chemisch-physikalische Daten über die Stachelbergerquelle sehr erwünscht wären, so erlaube ich mir jetzt auf diesem Wege die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung zu veröffentlichen.

Topographisches.

Die, selbst im Auslande nicht ganz unbekannte, Stachelberger Mineralquelle entspringt am östlichen Abhange der

Braunwalder- oder Stachelberge, im Grossthal des Canto
Glarus, drei Stunden ob dem Hauptorte.

Das gegenwärtige, wohleingerichtete Badehaus bef
det sich auf dem linken Ufer der Linth, 10 Minuten unte
halb Linththal, der letzten Ortschaft im Hintergrunde dies
malerischen, von den colossalen Felswänden des Selbstsan
den ausgedehnten, imposanten Gletschergebiete ndes Tödi un
der Glariden, scheinbar vollständig abgeschlossenen Thale

Vom Bad aus gelangt man in einer halben Stunde,
der nordwestlich gelegenen, engen, romantischen Schluch
des schäumend ins Thal stürzenden Brummbachs, zu de
Quelle. Nach meinen barometrischen Messungen befinde
man sich jetzt 931,9 Meter = 3106 Schweizerfuss üb
Meer und 298 Meter = 995 Schweizerfuss über dem Linth
spiegel.

Die Quelle tritt gegenwärtig aus einer Spalte im Hinter-
grunde einer kleinen natürlichen Grotte, gebildet durch
einen überhängenden gewaltigen Felsen, der von zwei
Wänden getragen wird. Ein horizontaler Balkenverschlag
mit einer verschliessbaren Thüre sichert sie vor Beschä-
digungen. Um das Wasser besser in Flaschen fassen zu
können, bemerkt man von der Spalte aus eine Rinne in
den Felsen gehauen, die nach einem kleinen Bassin im
Vordergrunde der Grotte führt, von dem es durch eine
hölzerne Röhre in einen Trog sprudelt, dann in einen
unterirdischen Sammler abläuft und von da durch eine
hölzerne Röhrenverbindung ins Thal nach dem Badehause
geleitet wird.

Geschichtliches.

Die erste, jedoch sehr kurze Notiz von der Existenz
des erwähnten Schwefelwassers findet man in J. J.
Scheuchzers *Hydrographia helvetica* 1717. Erst 100 Jahre
später erschien eine, für die damalige Zeit Aufsehen er-
regende, chemische Analyse von Dr. C. F. Kielmeyer,
Prof. in Tübingen*); allein schon 1768 und 1777 hatte der

*) Physisch-chemische Untersuchung des Schwefelwassers vom
Stachelberg im Canton Glarus. — Stuttgart 1816.

rdienstvolle Glarner Arzt, Dr. Joh. Martin, die Quelle n Ort und Stelle inspicirt und zu Heilzwecken für seine Patienten verwendet; im Jahre 1813 erschien von ihm hierüber ein Schriftchen*), das auch die ersten wissenschaftlich zu beachtenden Notizen enthält. Das Wasser kam dadurch sehr in die Beachtung der schweizerischen Aerzte; es wurden Anstalten zu besserer Benutzung getroffen, die Literatur mehrte sich bald und seit 1830 steht am Fusse der Braunwalderalpen ein hübsches, bequem eingerichtetes Curhaus, das nicht nur von Schweizern, sondern auch von Süddeutschen sehr stark besucht wird.

Seit einer Reihe von Jahren wird das Stachelberger Wasser in Flaschen durch die ganze Schweiz und nach dem Auslande versandt. Eine erneute chemisch-physikalische Untersuchung musste also sowohl vor dem praktischen Arzte, wie vor der Wissenschaft um so eher gerechtfertigt erscheinen, als seit vollen 4 Decennien, gar nichts mehr zur genaueren chemischen Kenntniss dieser Quelle gethan worden ist.

Geologisches.

Die geognostischen Verhältnisse des Cantons Glarus sind zum Theil so abnorm, dass sie die Geologen lange Zeit im Zweifel liessen, welches wohl die richtige Deutung in Beziehung auf das Alter der Felsarten sein möchte. Diese Schwierigkeiten sind selbst jetzt noch nicht überwunden; denn es treten hier metamorphische Gesteine (sogenannte Sernfschiefer- und Sernfconglomerate) in erheblicher Mächtigkeit auf. Die benannten Felsmassen erscheinen auf der einen Seite von rein krystallinisch-plutonischem, gneisartigem Habitus, auf der andern als amorphe geröthete Thonschiefer, neptunischen Ursprungs; allein beide Endglieder gehen durch eine Menge Abänderungen so allmählich und vollkommen in einander über, dass unsere bedeutensten Geologen in der Schweiz, wie G. Studer und A. Escher, bis jetzt noch keinen zureichenden Grund zu

*) Etwas Gemeinnütziges, physisch-medicinischen und ökonomischen Inhalts für meine Mitbürger. Glarus 1813.

einer Trennung finden zu können glaubten. In der That, man weiss nicht, soll man die Mittelglieder als metamorphische Gneise oder als veränderte Thonschiefer bezeichnen; es giebt Varietäten, die sich gleichsam als eine innige Verschmelzung beider präsentiren. Eine Arbeit, die ich in Bunsen's Laboratorium zu Heidelberg ausführte, wird über die chemische Constitution einer Suite dieser Felsarten einige nicht uninteressante Aufklärungen darbieten.

Diese Gesteine sind es, welche sich oft massenhaft dem Sedimentären unterlagern, sich zwischen dasselbe hineinkeilen, ja es oft mächtig überwölben. In Folge dessen trift man hier sonderbare Irregularitäten in Bezug auf die Altersfolge der Schichten. Bei Stachelberg ruht auf den tertiären Flyschschichten eine wenig mächtige Lage von oberm Jurakalkstein, auf diese folgt mächtiger der untere Jura und Lias; aber zwischen beide hinein zwängt sich noch ein schmaler Keil der rothen Sernfschiefer, die besonders am Urnerboden deutlich zu Tage treten. Auf den untern Jura folgt dann ganz regulär noch einmal der mittlere und obere Jura, der sich über der Braunwalderalp bis zur Spitze des Ortstocks erhebt.

Die Stachelbergquelle tritt höchst wahrscheinlich gerade an der Grenze, zwischen dem Flysch- und der ersten Jurakalklage, zu Tage. Die Felsen der Grotte bestehen aus einem hellgrauen leicht spaltenden Kalke, der aber unterlagert wird von dunkeln, fast schwarzen, thonigen Kalken und Schiefern, Schiefer, die einige Stunden nordöstlich, jenseits des Freiberges, bei Matt, zu sogenannten Dachschiefern ausgebildet erscheinen, aber jedenfalls mit den Dachschiefern der Grauwacke Thüringens und a. O. nicht zusammenzustellen sind.

Wir sehen also, dass die Wasser, welche zur Bildung der Stachelberger Quelle Veranlassung geben, hauptsächlich Kalkgebirge durchsinken. Nach einigen qualitativen Analysen sind diese Kalke meistens etwas dolomitisch, enthalten auch etwas Kieselerde, Eisenoxyd und organische Substanzen. Einen nicht unwesentlichen Antheil an der Bildung des Mineralwassers nehmen vielleicht die rothen Sernfschiefer; doch darüber in einem spätern Abschnitte.

Physikalisch-chemische Untersuchung.

Da die Preisaufgabe, wie dies gewöhnlich zu geschehen pflegt, ihre Forderungen durch eine Reihe von Fragen und Wünschen specificirte, so bemühte ich mich, denselben mit pedantischer Sorgfalt und Genauigkeit nachzukommen — und die Vorliebe für derartige Forschungen trieb mich an noch auf mehr als das Verlangte Rücksicht zu nehmen; die Arbeit wurde dadurch so umfangreich, dass ich hier nur in gedrängter Kürze das Wichtigste wiedergeben darf.

Die *physikalischen* Untersuchungen verbreiten sich über *barometrische Höhenmessung; thermometrische Beobachtungen* sowohl der Luft als der Schwefelquelle; *Bestimmung der Wassermenge*, *Bestimmung des specifischen Gewichts.*

Als *Hypsometer* bediente ich mich eines Fortin'schen Gefässbarometers, welches Herr Prof. Dr. A. Mousson, aus der physikalischen Instrumentensammlung dahier, mir anzuvertrauen die Güte hatte. Das Instrument wurde vor der Abreise mit dem grossen Normalbarometer verglichen; es stand am 19. Juli 1853 1,50 Mm. niedriger. Bei der 2. Expedition, den 25. April 1854, betrug der entgegengesetzte Fehler nur = 0,56 Mm. — Ich gebe hier die gleichzeitigen, nach der Formel: $B_0 = B \mp Bt_b . 0{,}00016147$ *) auf 0^0 reducirten Barometerstände in Stachelberg und Zürich **) und die daraus, nach den bekannten Oltmanns'schen Tabellen, berechnete Verticaldistanz.

---

*) R. Wolf, Taschenbuch für Mathematik u. Physik. 1852. p. 65.

**) Die meteorologischen Beobachtungsstunden sind: Morgens 9 Uhr, Mittags 12 Uhr, Nachmittags 3 Uhr, Abends 9 Uhr. Das untere Quecksilberniveau des N. B. befindet sich nach einem genauen trig. Nivellement des Herrn Prof. Deschwanden und nach den Resultaten der trig. Vermessungen der Schweiz 444,02 Meter (nicht 442,34) über dem atlantischen Meere.

Quelle — Zürich.

	Barometerstand bei 0°.	Luft-Thermom. Im Juli 1853.	Vertical-distanz.
I.	o. 685,32	17,1°	469,8 Meter.
	u. 723,76	21,8	
II.	o. 685,05	15,5	494,8 "
	u. 725,78	21,8	
III.	o. 685,11	16,4	486,4 "
	u. 724,82	24,1	
		Luft-Thermom. Im April 1854.	
IV.	o. 680,50	8,3°	513,9 "
	u. 723,9	12,0	
V.	o. 674,15	1,0	474,7 "
	u. 713,90	11,0	

Mittel 487,9 Meter = 1626 Schw. Fuss
+ 444,02
Höhe der Quelle über Meer 931,92 Meter = 3106,4 Schw. F.

Bad — Zürich.

(Hinter dem Hause, 3 Meter über dem Sockel.)

		Im April 1854.	
I.	o. 708,88	9,2	218,2
	u. 727,98	11,6	
II.	o. 697,91	3,4	201,6
	u. 715,35	11,35	

Mittel 209,9 Meter = 699,7 Schw. F.
+ 444,02
Höhe des Bades über Meer 653,92 Meter = 2179,7 Schw. F.

Linthbrücke — Zürich.

4 Meter über Wasser.

	Im April 1854.	
o. 711,16	6,7	193,5 Meter = 645 Schw. F.
u. 727,98	11,6	

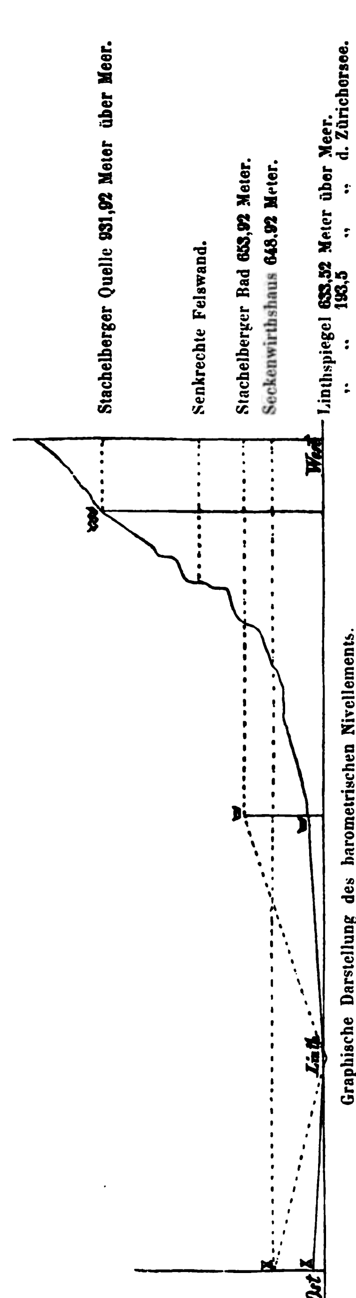
+ 444,02—4
Höhe der Linth über Meer = 633,52 Meter = 2111,7 Schw. F.

Seckenwirthshaus — Zürich.

	Im April 1854.	
o. 701,38	12,3	204,9 Meter = 683 Schw. F.
u. 718,74	12,3	

+ 444,02
Höhe des Secken über Meer = 648,92 Meter = 2163,1 Schw. F.

*) Der Secken wurde vor 1830 als Badeanstalt benutzt und befindet sich auf dem gegenüberliegenden Ufer der Linth.



Graphische Darstellung des barometrischen Nivellements.

Die *Temperaturbeobachtungen* wurden mit verschiedenen Thermometern angestellt, deren Theilung meist auf Glas geätzt war; vor der Abreise wurden alle, der Reduction wegen, mit einem sogenannten Normalthermometer des physikalischen Cabinets verglichen. Dieses hatte durchweg eine gleichmässige, auf der Capillarröhre eingeätzte Theilung, und 5,093 Theile entsprachen genau einem Centigrad; der Schmelzpunkt des Eises fiel auf den 70,7. Theilstrich. Die Angaben des Normalthermometers über 0° reduciren sich demnach auf wirklich Celsiusgrade nach der Formel: $+ t^c = (N - 70{,}7)\ 0{,}19634$.

Nach einer grossen Reihe von Versuchen ergab sich folgende Tabelle correspondirender Angaben der verglichenen Thermometer.

Norm. Thermom.	Th: ta_0	Th: ta_1	Th: t_r	Th: t_c	Wirkliche Centigrade.
105,7 Th.	7,5°	6,0°	6,1°		6,87°
99,1 „				5,5°	5,57°

Hieraus ergaben sich folgende Correctionsformeln:

für Th: ta_0 $t^c = ta_0 \,.\, 0{,}916$
„ Th: ta_1 $t^c = ta_1 \,.\, 1{,}145$
„ Th: t_r $t^c = t_r \,.\, 1{,}110$
„ Th: t_c $t^c = t_c \,.\, 1{,}000$

Zu den Temperaturbeobachtungen der Quellen wurden stets die Thermometer ta_0 und ta_1 angewandt, zwei Thermometer, die im Jahre 1851 mit Herrn Prof. Heer die Reise nach Madeira gemacht hatten. Die Angaben dieser Instrumente bezeichnen die Temperatur des aus der Röhre in das unterstehende Trögchen sprudelnden Wassers. Entweder legte ich sie in das Trögchen, oder stellte sie in eine Flasche, die ich unter der Röhre sich anfüllen liess. Die Localität war so beschaffen, dass es durchaus unmöglich gewesen wäre, die Thermometer ganz oben im Hintergrunde der Grotte in die Spalte einzusenken; die Felsen drängen sich dort so zusammen, dass ein richtiges Ablesen oder ein Füllen des Wassers in Flaschen vollkommen verhindert wird.

Die Angaben sind hier bereits Mittel aus mindestens 12 Ablesungen für jedes Thermometer, vom 22. bis 26. Juli 1853 angestellt.

Mineralwasser.	Luft der Grotte.	Aeussere Luft.
Th : ta_0 = 9,9° verif. = 9,07° C. Th : ta_1 = 8,7 „ = 9,96 C. Mittel = 9,51° C.	Th : t_λ = 13,2° C.*)	Th : t_b = 16,3 C.*)

Hart neben der Quelle fliesst der Braunwaldbach in schäumenden Cascaden vorbei, nach mehreren Beobachtungen ist seine verificirte Mitteltemperatur = 13° C.

Am 16. December 1853 fand Herr Glarner, Eigenthümer der Quelle und des Bades:

Th : t_r = 5,5° verif. = 6,1° C.	Th : t_r = + 4,2 verif. = 4,7° C.	Th : 4,8° verif. = 5,3° C.

Am 27. und 28. April 1854 hatte ich selbst wieder Gelegenheit zu beobachten:

Th : ta_0 = 6,9° verif. = 6,3° C. „ : ta_1 = 5,4 „ = 6,2 C.	Th : t_c = 4,9° C.	Th : t_c = 8,2° C.
„ : ta_0 = 6,9 „ = 6,3 C. „ : ta_1 = 5,4 „ = 6,2 C. Mittel = 6,25° C.	Th : t_c = 1,8 C.	Th : t_c = 1,0 C.

Der Braunwalderbach zeigte am 27. eine richtige Celsiustemperatur = 7,0°, am 28. nur 4,4°; man sieht hieraus

*) t_λ und t_b sind zum Barometer gehörige Celsiusthermometer, für deren vollkommene Richtigkeit ich aber nicht bürgen kann.

deutlich, dass dieser den äussern Temperaturschwankungen viel rascher folgt als die Mineralquelle.

Obschon diese wenigen Beobachtungen nicht hinreichend sind, um ein richtiges Jahresmittel für die Temperatur der Quelle und der Luft zu ziehen, so will ich sie doch der Uebersicht halber zusammenstellen.

Jahreszeit.	*Temperaturen* der Quelle.	der Luft.	*Beobachter.*
Frühling (Ende April 1854.)	6,25° C.	4,6° C.	Th. S.
Sommer (Ende Juli 1853.)	9,51° C.	16,3° C.	Th. S.
Herbst (September 1823.)	8,7° C.	?	Hirzel.
Winter (Mitte Decbr. 1853.)	6,1° C.	5,3° C.	Glarner.
Mittlere Jahrestemperat. =	7,64° C.		

Wegen der grossen Entfernung der Quelle von Zürich war es mir leider nicht möglich, auch nur alle Vierteljahr eine Reihe von Temperaturbeobachtungen anzustellen, ebenso fand sich keine Gelegenheit, dieselben durch zuverlässige Beobachter anstellen zu lassen; ein Thermometrograph stand mir auch nicht zu Gebote und ich entbehre deshalb aller directen Daten, um ein richtiges Jahresmittel für die Lufttemperatur bei der Quelle, also für eine Höhe von 931,9 Meter, abzuleiten.

Es lässt sich vermuthen, dass die mittlere Lufttemperatur in dieser Höhe niedriger sein möchte, als die mittlere Temperatur der Quelle, so dass man also sagen könnte: die Stachelberger Quelle gehört noch zu den Thermen; ich adoptire dabei die von Gustav Bischof gegebene Definition der Thermen*), welche ich auch für die einzig rationelle ansehe. Es giebt indess ein indirectes, wenn auch nicht vollkommen sicheres Mittel, die mittlere Jahrestemperatur eines Ortes, aus der bekannten eines andern tiefer gelegenen, der aber auf derselben Horizontalisotherme liegen muss, zu berechnen.

Es hat nämlich Alex. Humboldt auf seiner amerikanischen, und Gay-Lussac bei Gelegenheit seiner aerostatischen Reise gezeigt, dass bei verticaler Erhebung über

*) Physikalisch-chemische Geologie. Bd. I. p. 187.

den Boden, die Wärme der Luft für je 193 Meter um 1° C. abnimmt*). — T sei die mittlere Lufttemperatur eines Ortes, h der verticale Abstand eines zweiten, unter dem aber die Isotherme der ersten durchstreichen würde, so ist, wenn τ die gesuchte Mitteltemperatur des zweiten Ortes bezeichnet: $\tau = T \mp \frac{h}{193}$ Meter. Liegt der Ort, dessen Temperatur gesucht wird, über demjenigen mit bekannter, so ist das negative Zeichen anzuwenden.

Nach dieser Formel berechnet sich z. B. die Mitteljahrestemperatur von Zürich, aus derjenigen von Nantes am Meere (= 12,6° C.) und mit der Verticaldistanz 444 Meter zu 10,3° C. In Zürich wurde für 1843 beobachtet 9,96° C. — Für den Ort der Stachelberger Quelle hat man also $\tau = 9{,}96 - \frac{487{,}9}{193} = 7{,}43$ C. Unsere Vermuthung wäre durch dies Resultat der Wahrscheinlichkeit sehr nahe gebracht worden; es bleibt jetzt nur noch die thatsächliche Bestätigung spätern Beobachtern vorbehalten. Aus obiger Gleichung leitet sich die Verticaldistanz zweier Orte aus deren mittlerer Jahrestemperatur ab. $h = 193$ Meter $(T - \tau)$.

Die *Wassermenge* der Stachelberger Mineralquelle ist verhältnissmässig eine sehr kleine zu nennen. Ich bestimmte sie im Sommer 1853 und im Frühling 1854 und zwar mittelst eines etwas über ½ Litre fassenden, selbst calibrirten und getheilten Glascylinders; als Zeitmesser diente ein Secundenzähler von Henry Robert in Paris; das Instrument konnte durch einen leisen Druck auf einen Knopf in Gang gesetzt und wieder arretirt werden, ohne dass der Finger nöthig hatte auf dem Knopfe zu verharren. — Die nummerischen Angaben sind wiederum nur gültig für diejenige Menge Wasser, welche der hölzernen Röhre entsprudeln, etwas unbedeutendes floss freilich durch

**) A. Humboldt. *Essai sur les refractions astronomiques etc. p. 137—138*, im *Recueil d'observations astronomiques etc. etc. I. Vol.* Siehe auch: *Essai sur la Géographie des Plantes accompagné d'un tableau physique des régions equinoxiales.*

die Fugen, zwischen der Röhre und dem Kalkstein, in den sie eingetrieben war.

Einer grössern Anzahl sich controlirender Messungsreihen enthebe ich nur folgende Mittelzahlen:

Im Sommer 1853.	Im Frühling 1856.
1. 200 C. C. füllen sich in 14,7 Sec.	
2. 300 „ „ „ „ 20,9 „	
3. 400 „ „ „ „ 27,8 „	
4. 500 „ „ „ „ 35,0 „	500 C. C. füllen sich in 38,9 Sec.

Per 1000 C. C. berechnet findet man:

1. 1 Litre füllt sich in 70,7 Sec.	
2. „ „ „ „ 69,7 „	
3. „ „ „ „ 69,5 „	
4. „ „ „ „ 70,0 „	1 Litre füllt sich in 77,8 Sec.
Mittel 69,99 Sec.	
d. h. In 1 Min. füllen sich 857,1 C. C.	d. h. in 1 Min. füllen sich 771,2 C. C.

Wenn ich die etwas rohen Messungen, welche Dr. Martin seiner Zeit anstellen liess, auf die metrische Einheit reducirt, mit den meinigen zusammenstelle, so ergiebt sich folgende Uebersicht der Schwankungen der Wassermengen der Stachelberger Quelle:

1. Im Sommer 1808 (20. Aug.).	Wassermenge	p. Minute =	4000 C. C.	Dr. Martin.
2. Im Sommer 1853.	„	„	857,1 „	Simmler.
3. Im Frühling 1854.	„	„	771,2 „	Simmler.
4. Im Herbst 1777. (Nach anhaltender Trockne).	„	„	300 „	Dr. Martin.

Wir ersehen hieraus, dass, wenn selbst 1 und 4 noch ziemlich weit von der Wahrheit abstehen sollte, die Wassermenge des Stachelberger Wassers jedenfalls keine constante ist, sondern den Einflüssen der Jahreszeit und der Witterung unterliegt. Mit zu Grundelegung des Resultats Nr. 2 berechnet sich die *jährliche Wassermenge* zu 450,27 Cubikmeter = 450270 Litres.

Das *specifische Gewicht* des Stachelberger Mineralwassers wurde mittelst des sogenannten Pyknometers auf einer feinen Wage bestimmt. Destillirtes Wasser und Mineralwasser hatten immer die übereinstimmende Temperatur 15° C. Trotz einer grossen Reihe von Versuchen konnten keine gesetzmässigen Beziehungen zu den Jahreszeiten aufgefunden werden, was wohl der leichten Umsetzbarkeit

dieses alkalischen Schwefelwassers zuzuschreiben ist. Folgendes sind Mittelzahlen aus 2 bis 3 Wägungen.

1.	Wasser, gefasst im Sommer 1853.	Spec. Gew.	= 1,00094
2.	„ „ „ Winter 1853.	„ „	= 1,00068
3.	„ „ „ Sommer 1854.	„ „	= 1,00116
		Mittel Spec. Gew.	= 1,00093

Prof. Kielmeyer fand **1815** araeometrisch zuerst **1,001**, dann genauer **1,0008**.

Ich konnte hier keine Bestimmungen vom Frühling 1854 anführen, weil mich damals plötzlich wieder eingetretener Schneefall verhinderte, noch einige Flaschen, zur Versendung in's Laboratorium nach Zürich, zu füllen. Der Weg zur Quelle ist ohnehin schon so mühsam, dass er bei Schneebedeckung lebensgefährlich wird und öftern Lawinen und Felsstürzen ausgesetzt ist.

Chemische Untersuchung.

Hierbei war ich vorzüglich bemüht, eine möglichst genaue *qualitative* und *quantitative Analyse* zu geben; ich suchte nach Methoden, die es ermöglichten, in einem alkalischen Schwefelwasser, den *freien Schwefelwasserstoff* von dem *Sulfhydrat* und *Monosulfuret* bildenden zu trennen und quantitativ zu bestimmen, auch auf die quantitative Bestimmung etwa vorhandenen *Bisulfurets* nahm ich Rücksicht; und ebenso auf die Schwankungen im Hepargehalt, zu verschiedenen Jahreszeiten. Lebhaft beschäftigte mich das Problem „über die Verbindung der Elemente oder binären Verbindungen eines Mineralwassers unter sich"; dann machte ich auch einen Versuch zur Erklärung der Entstehung des Stachelberger Wassers und gab zum Schluss noch eine Zusammenstellung der Analysen der vorzüglichsten Schwefelwasser der Schweiz und des Auslandes, die Bestandtheile einmal nach den directen Ergebnissen der Untersuchung, und zweitens nach den Ansichten der respectiven Chemiker combinirt aufgeführt.

Mineralwasser zeigen oft, sowohl an der Quelle als in Flaschen gefasst, unter gewissen, sich ändernden Verhältnissen, eine Reihe physikalischer und chemischer Erscheinungen, die man an Flusswasser z. B. nicht beobachtet.

Ich will die Darstellung dieser Erscheinungen, die man am besten jedesmal der quantitativen Analyse vorausschickt, die *„physikalisch-chemische Phaenomenologie der Mineralwasser"* nennen, und sogleich an dem Stachelberger Wasser zu zeigen suchen, was ich eigentlich darunter verstanden wissen möchte.

1) Die Stachelberger Quelle verräth sich im Sommer einem scharfen Geruchorgan schon auf Pistolenschussweite als ein sogenanntes Schwefelwasser, im Winter dagegen scheint die Schwefelwasserstoffausdünstung weniger um sich zu greifen, wenigstens wurde mein *N. olfactorius* im Frühling 1854 bei 0°, selbst in unmittelbarer Nähe, von diesen Gase fast gar nicht afficirt.

2) Der *Geschmack* des Stachelberger Wassers an der Quelle ist ein kühlend-alkalisch-hepatischer; rothe Lakmuspapiere werden im Verlauf einer Minute vollständig davon gebläut, Curcuma aber wird nicht verändert.

3) Die *Farbe*, an dem etwa 2 Linien dicken Strahle der Ausflussröhre des kleinen Beckens beobachtet, ist eine fast wasserhelle, höchsten etwas ins grünliche schillernde, in dem unterstehenden Trögchen aber ist das Wasser deutlich *gelb* und in dem unterirdischen Sammler tiefgelb.

4) Eine interessante Erscheinung zeigt sich nun, wenn man das Wasser in einer hellen Flasche auffängt. So wie nämlich die Flasche damit angefüllt ist und man sie gut verpfropft hat, so beginnt es sich leicht zu trüben und opalisirt mit bläulich-weissem Lichte; allein schon nach 5 Minuten ist die Trübung verschwunden und die Flüssigkeit hat jetzt einen deutlichen Stich ins Gelbe, sie kann aber wieder völlig wasserklar werden, wie dies der Fall war mit den Flaschen die ins Laboratorium nach Zürich gesandt wurden. Wenn man eine Flasche solch farblosen Mineralwassers anzapft und etwa die Hälfte lose verschlossen stehen lässt, so bemerkt man nach einigen Stunden aufs neue eine Trübung, jedoch stärker als die erstere, an der Quelle; auch diese Trübung kann wieder verschwinden, das Wasser hat dann aber eine tiefgelbe Farbe. Lässt man jetzt die Flasche unverschlossen an der Luft stehen, so tritt eine dritte und letzte starke Trübung ein

am Boden findet sich nach einigen Tagen ein starker weisser Absatz von Schwefel, über dem wieder eine wasserhelle Flüssigkeit steht, die nun keine Farbenveränderungen mehr eingeht. Untersucht man sie auf Schwefelwasserstoff, so findet man nicht nur allen Geruch verschwunden, sondern es gaben auch weder Bleilösung noch arsenige Säure die entsprechenden Niederschläge, salpetersaures Silberoxyd giebt eine farkweisse Fällung, die sofort ihre Farbe in's Gelbliche, Braune und endlich in's Schwarze umändert, ein Beweis von der Gegenwart grosser Mengen unterschwefliger Säure. — Diese Erscheinungen weisen einen unzweifelhaft auf das Vorhandensein eines Schwefelalkali's hin, das eben die verschiedenen Phasen der Zersetzung durch Kohlensäure und Sauerstoff durchmacht.

5. An den Wänden einer so eben beschriebenen halbgefüllten Flasche sieht man häufig eine körnige Krystallisation — sie besteht aus kohlensaurem Kalk; nebenbei gewahrt man einen violettrothen Schimmer, der mich zu einer Aufsuchung von Selen veranlasste, es scheint aber derselbe sich doch auf das Phänomen der Newton'schen Farben zu reduciren.

6. Wird das Stachelberger Wasser in einem vollständig angefülltem Kolben mit aufgesetzter Gasleitungsröhre im Kochen erhalten, so trübt es sich und die ausströmenden Dämpfe enthalten viel HS, unterbricht man das Kochen, wenn Bleipapier nicht mehr merklich gebräunt wird, so kann das Wasser farblos bis schwach gelblich sein, — wenn es nämlich auch Anfangs farblos war; war es aber Anfangs starkgelb, so ist die Farbe nach längerem Kochen blässer. Am Boden des Kolbens findet man einen geringen schmutzigweissen Niederschlag, der Kalk und Magnesia enthält, die überstehende Flüssigkeit reagirt noch mehr alkalisch wie zuvor und schmeckt fast laugenartig.

7. Lässt man dagegen Stachelberger Wasser in einer Schale über Spiritusfeuer allmählig verdampfen, so erhält man einen weissen zum Theil klein schuppigen Rückstand, der je nach der Dauer des Abdampfens noch Schwefelalkali enthält oder nicht. Er löst sich zum grössten Theil

wieder auf in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt sodaartig.

8. Endlich ist noch zu erwähnen, dass fast jeder unmittelbar an der Quelle gefassten Flasche noch einige unlösliche Körper beigemengt sind, deren einer schon Kielmayer aufgefallen ist (Vergl. dessen Unterschg. pg. 26). Nämlich:

a) Kleine schwarz-weisse Klümpchen und Flöckchen, die sich am Boden der Flasche zu 3 oder 4 ansammeln. Sie lösen sich — auf einem Uhrglas mit Salzsäure befeuchtet — theilweise unter leichtem Brausen auf; Kaliumeisencyanür und Rhodankalium lassen Eisen darin erkennen. Diese Körperchen sind Schlammfragmente aus der Kalksteinrinne, über welchen das Wasser fliesst und sie bestehen der Hauptsache nach aus Schwefel, kohlensaurem Kalk, — allenfalls auch etwas Gyps- und Schwefeleisen. Die Gegenwart dieses letztern ist nicht schwer zu erklären. In dem Kalkstein der Grotte findet man häufig kleine Eisenkiese eingesprengt, diese oxydiren sich unter dem Einfluss der feuchten Luft, das Tagewasser löst schwefelsaures Eisenoxyd auf und tropft damit in die Rinne hinunter, wo letzteres alsobald niedergeschlagen wird.

b) Ist bei einiger Aufmerksamkeit im Grunde fast jeder Flasche ein circa 2 Linien langes, schlangenförmig gekrümmtes blasses Würmchen zu bemerken, das aber schon todt mit dem Wasser anzukommen scheint. Ich habe zu wenig Erfahrung in der Helminthologie, um deren Gattung und Species bestimmen zu können, man kann aber vielleicht auch ohne dieses aus der Erscheinung den Schluss ziehen, dass die Hauptrinne des Stachelberger Wassers mit einem Seitenzweig in Verbindung steht, der ihm gewöhnliches Wasser und damit diese Würmchen zuführt, die dann im Schwefelwasser zu Grunde gehen.

Dies die Erscheinungen, welche das Stachelberger Mineralwasser den beobachtenden Sinnen von selbst darbietet, ohne sie durch eigentlich chemische Versuche zu veranlassen.

Qualitative Analyse.

Die qualitative Analyse, welche zum Theil an der Quelle selbst ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

A. Säuren und ametallische Elemente.

1) Lösl. Mono-Sulfurete u. Bisulfurete bildenden Schwefel
2) Sulfhydrat bildenden Schwefelwasserstoff
3) Freien Schwefelwasserstoff (nur zeitweis)
4) Unterschweflige Säure,
5) Schwefelsäure
6) Wahrscheinlich keine schweflige Säure
7) *kein* Selen
8) Kohlensäure (gebundene und freie)
9) Kieselsäure
10) *keine* Borsäure
11) Phosphorsäure (Spur)
12) *keine* Salpetersäure
13) Chlor (wenig)
14) *kein* Brom
15) Jod (??)
16) Fluor (Spur)
17) Stickstoff (absorbistes Gas)
18) *kein* Sauerstoffgas
19) Stickstoffh. organ. Substanzen und Huminstoffe*)

B. Basen und metallische Elemente.

20) Kali (wenig)
21) Natron (z. Th. als Hepar)
22) Lithon (wenig)
23) Kalk**)
24) Magnesia

---

*) Auf Kohlenwasserstoffe in spurweisem Vorkommen wurde nicht geprüft.

**) Die Probe auf Strontian und Baryt, zu der ich den Abdampfrückstand von 10 Litre Wasser benutzte, ist leider verunglückt, weshalb ich einen bestimmten Ausspruch über An- oder Abwesenheit dieser beiden Körper nicht wagen darf.

25) Thonerde (wenig)
26) Eisen
27) Kupfer
28) Vanadin??
29) Arsen oder Antimon??

Die aufgezählten Stoffe wurden zum Theil im Wasser direkt, zum Theil im Abdampfrückstande von 10 Litre, zum Theil in dem Schlamm und Schwefelabsatze der Quelle aufgesucht und nachgewiesen. Ich erlaube mir noch zu folgenden Nummern einige begleitende Notizen beizufügen:

Ad 1. Dass im Stachelberger Wasser ein Schwefelmetall, sei es nun Schwefel-Kalium, -Natrium, -Calcium oder -Magnesium, gelöst vorkomme, ging schon aus der alkalischen Reaction desselben neben dem Vorhandensein von Schwefelwasserstoff hervor, ferner aus den in der Phänomenologie sub 4 beschriebenen Erscheinungen, dann aus dem Verhalten zu neutralen Lösungen von Manganchlorür und schwefelsaurem Eisenoxydul, welche beim Zusammenbringen fleischrothe und schwarze Niederschläge fallen liessen, endlich aus der empfindlichen Probe mit Nitroprussidnatrium, die uns Playfair kennen lehrte.

Ad 2 und 3. Dass zeitweis freier Schwefelwasserstoff vorkommen musste, liess sich schon aus dem mehr oder weniger starken Geruch schliessen, im April 1854 habe ich denselben mit Hülfe der Luftpumpe an der Quelle selbst von den Schwefelalkalien und Sulfhydraten getrennt und bestimmt, wie ich bei der quantitativen Analyse noch näher zu erörtern Gelegenheit haben werde. Wenn nun einmal der Beweis geleistet ist, dass ein alkalisches Schwefelwasser absolut freien Schwefelwasserstoff enthält, so glaube ich, darf man auch dreist annehmen, dass das darin vorkommende einfach Schwefelalkali als Schwefelwasserstoff-Schwefelalkali vorhanden sei, übrigens könnte man diese gebundene Wasserstoffsulfosäure, nach Zusatz einer schwach

sauren Lösung von essigsaurem **Manganoxydul***) **auch** wiederum durch Auspumpen isoliren.

Ad 4. Das essigsaure Manganoxydul bewirkt in dem vom freien HS befreiten Stachelberger-Wasser einen fleischrothen Niederschlag von einfach Schwefelmangan unter Abscheidung des gebundenen HS, der in der überstehenden Flüssigkeit diffundirt bleiben kann, aber wie erwähnt ausgepumpt wird. Filtrirt man vom Schwefelmangan ab, so enthält das Filtrat die unterschweflige Säure, die man leicht mittelst salpetersaurem Silberoxyd erkennt; trennt man abermals durch Filtriren das Schwefelsilber, so lässt sich in derselben Menge Mineralwasser durch Chlorbaryum noch die Schwefelsäure quantitativ bestimmen**) —

Wenn etwa noch Bisulfuret vorkam, so ist der entstandene Schwefelmanganniederschlag noch mit einer entsprechenden Menge freien Schwefels gemengt, der beim Auflösen des Schwefelmangans in Salzsäure ungelöst zurückbleiben muss.

Ich habe die unterschweflige Säure an der Quelle direkt nachgewiesen, indem ich sowohl freien als gebundenen HS und sulfuretbildenden Schwefel mit essigsaurem Zinkoxyd fällte, dann abfiltrirte und das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd prüfte; es trat die bekannte Reaction der S_2O_2 ein.

Ad 6. Schweflige Säure ist höchst wahrscheinlich nicht im Stachelbergerwasser vorhanden, obschon ihre Aufsuchung darin sehr schwierig ist. Nach Will (siehe dessen Anleitung zur chemischen Analyse) wurde das Wasser mit Chlorbaryum versetzt, der Niederschlag auf ein Filter genommen, etwas ausgewaschen, dann in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Jodlösung versetzt, bei Gegenwart von SO_2 sollte ein weisser Niederschlag von SO_3 entstehen,

---

*) Essigsaure Salze braucht man nur anzuwenden, wenn man in derselben Menge Wasser auch noch die Schwefelsäure und unterschweflige Säure bestimmen will.

**) Natürlich ist eine der S_2O_2 entsprechende aus dieser entstandene Menge SO_3 abzuziehen.

ich konnte aber blos eine ganz schwache Trübung bemerken.

Eine Beobachtung, die ich zufällig im Laboratorium machte, lässt mich ebenfalls mit Sicherheit schliessen, dass das Stachelberger-Wasser frei sei von schwefligsauren Salzen.

Setzt man zu einer mit etwas $\dot{Na}\ddot{C}$ vollkommen neutralisirten Lösung von $\dot{Na}\ddot{S}$ eine Lösung von NaS_2, die bekanntlich stark gelb ist, so sieht man in ziemlich kurzer Zeit die gelbe Farbe immer mehr erbleichen, bis sie zuletzt ganz verschwindet und man eine wasserhelle Lösung vor sich hat, ohne dass Schwefel abgeschieden worden wäre. Um mir Aufschluss über diesen Vorgang zu verschaffen, untersuchte ich die farblose Lösung qualitativ und fand, dass sie neben NaS $+\dot{Na}\ddot{S}$ nun auch noch $\dot{Na}\ddot{S}_2$ enthalte; es fand also folgende Zersetzung statt: $NaO, SO_2 + NaS_2 = NaO, S_2O_2 + NaS$. Hieraus geht hervor, dass ein Schwefelwasser, das gelb gefärbt ist, also Bisulfuret enthält, wie z. B. das Stachelberger-Wasser, nicht wohl ein schwefligsaures Salz enthalten kann.

Ad 7. Die Abwesenheit des Selens wurde durch folgenden Versuch constatirt: 10 Grm. Schwefelschlamm wurden mit 10 Grm. Salpeter und 5 Grm. Soda in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen, die aufgeschlossene Masse mit concentrirter Salzsäure ausgekocht und in das Filtrat schweflige Säure eingeleitet, es war aber nicht die geringste Spur eines rothen Selenniederschlags zu entdecken.

Ad 11 und 25. Löst man etwa ½ Grm. Eindampfrückstand in Salzsäure, fügt etwas Salmiak und Ammoniak zur Lösung und lässt sie im verschlossenen Kolben stehen, so sammeln sich allmählich durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Flocken, die in Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammoniak erwärmt eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und einen gelben Niederschlag verursachten. Ich schloss aus diesen Erscheinungen auf Thonerde und Phosphorsäure.

Ad 13, 14 und 15. Eine Flasche Stachelberger Wasser wurde mit etwas angesäuerter Silberlösung versetzt

Niederschlag von Schwefelsilber ausgewaschen, sodann mit Ammoniak extrahirt und der Auszug mit Salpetersäure versetzt, es entstand ein weisser flockiger Niederschlag von Chlorsilber. — Sucht man vor der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd das Schwefelalkali und die unterschweflige Säure durch Salpetersäure zu zerstören, so kömmt man weniger leicht zum Zwecke als man sich vorstellt; es bildet sich eine grosse Menge schweflige Säure neben unterschwefliger Säure, die erst durch sehr langes Kochen in Schwefelsäure übergehen; bei der Gelegenheit können aber die Chlorverbindungen zersetzt werden, Chlorwasserstoffsäure kann entweichen. Es wäre möglich, dass man mit Wasserstoffsuperoxyd besser zum Ziele käme.

Brom und Jod, so wie überhaupt seltenere Substanzen wurden in dem Abdampfrückstande von 10 Litre Wasser aufgesucht.

Da ich es nicht für positiv unmöglich halte, dass in einem Mineralwasser alle bekannten Elemente vorkommen, so entwarf ich auch darnach folgenden Plan zur Untersuchung grösserer Mengen von Abdampfrückstand.

Man dampft das Schwefelwasser (und ich füge jetzt gleich bei: unter Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd) in einer grossen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne ab, dann übergiesst man den Rückstand mit concentrirter Essigsäure — damit Chlor-, Brom- und Jodverbindungen nicht zersetzt werden, — wollte man mit Salpetersäure die Kieselerde abscheiden, so müsste man den Rückstand erst in eine Porzellanschale bringen, sonst wäre Auflösung von Platin zu befürchten. Nach dem Erwärmen mit Essigsäure können ungelöst zurückbleiben: Kieselsäure, Schwefel, Selen? schwefelsaurer Baryt-Strontian und Kalk, Fluorcalcium, Schwefelverbindungen von Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Gold, Platin etc., in Lösung aber werden sich befinden: Chlor-, Brom- und Jodalkalien, allenfalls auch etwas Fluorcalcium, phosphorsaure und borsaure Verbindungen, Thonerde, Kalk und Magnesia; Natron, Kali-Lithion zum Theil als Sulfate, organische Substanzen. — Aus der verdünnten Lösung fällt man zunächst Chlor, Brom und Jod mittelst salpeter-

saurem Silberoxyd vollständig nieder, filtrirt ab und befreit das Filtrat mittelst HCl wieder vom Silber. Die Flüssigkeit wird nun unter Zusatz von kohlensaurem Natron (damit keine Borsäure verfliegt) zur Trockne eingedampft, sodann etwas Salzsäure zugesetzt, nochmals erhitzt und die Essigsäure wieder vertrieben. Man löst in wenig Wasser unter Zusatz von Salzsäure, es kann möglicher Weise Gyps zurückbleiben, dann setzt man Salmiak und Ammoniak mit etwas AmS zu, worauf phosphorsaure Verbindungen sammt Thonerde FeS etc. und allenfalls Fluorcalcium niederfallen werden; der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Das Filtrat muss wieder zur Trockne verdampft werden, dann setzt man concentrirte Schwefelsäure + Alkohol zu, entzündet den letztern um die grüne Flamme des Borsäureaether zu beobachten; nachdem man mehrmals Alkohol zugesetzt und gekocht hat, dampft man endlich zur Trockne ein, es ist dann alle Borsäure als Borsäureaether weggegangen Rose Bd. 2. pag. 726). Nun entfernt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, das überflüssige Chlorbaryum durch wiederholtes Fällen mit kohlensaurem Ammoniak + Ammoniak; nach dem Eindampfen zur Trockne werden die Ammoniaksalze auf's sorgfältigste verjagt. Im Rückstande kann nach Zusatz von etwas Salzsäure und abermaligem Eintrocknen nur noch vorkommen: Magnesium, Natrium, Kalium Lithium und zwar an Chlor gebunden. Zunächst wird die Magnesia mit Quecksilberoxyd abgeschieden, sodann aus dem Gemenge der 3 reinen Chloralkalien, Chlorlithium mittelst wasserfreiem Aether-Alkohol ausgezogen, (man verdunstet den Auszug, löst wieder in reinem Alkohol und zündet an, um Lithion erkennen zu können) im Rückstand darf man nur noch auf Kali prüfen, was leicht durch Eindampfen mit Platinchlorid und wieder auflösen in wässrigem Weingeist geschieht.

Wir kehren jetzt zurück zu dem Niederschlag, der die Phosphorsäure sammt Thonerde und etwa Fluorcalciumspuren enthält. Am besten trennt man die Phosphorsäure nach Sonnenschein (Fresenius quantitative Analyse 3. Auflage pag. 222. 231) mittelst molybdänsaurem Ammo-

niak; aus dem Filtrat von dem gelben Niederschlag fällt man erst die Molybdänsäure des überschüssigen Reagens mit HS und in der vom Schwefelmolybdän abfiltrirten Flüssigkeit wird Thonerde + Fluorcalcium mit Ammoniak praecipitirt, ein etwaiger Niederschlag wäre dann noch in bekannter Weise auf Fluor zu prüfen.

Der Niederschlag von Chlorsilber, den man noch auf Brom und Jod zu prüfen hat, wird in eine kleine Menge schmelzendes kohlensaures Kali eingetragen. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst mit Salpetersäure, sodann mit Palladiumchlorür versetzt, ein schwarzer Niederschlag deutet jedenfalls Jod an, in dem von Palladium durch Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate lässt sich Brom nach üblicher Weise aufsuchen.

Es handelt sich jetzt noch um die Untersuchung des in Essigsäure unlöslich gebliebenen Rückstandes. Man kann ihn geradezu mit etwas kohlensaurem Natron und ganz wenig Chilisalpeter zusammenschmelzen*); die geschmolzene Masse behandelt man mit destillirtem Wasser und trennt das Gelöste vom Ungelösten durch Filtration. Unter letzterm können sich befinden: Antimonsaures Natron, kohlensaurer Baryt-Strontian-Kalk, Metalle aus der Cuproidgruppe; im Filtrate dagegen wird man vermuthen können: Fluor, Kieselsäure, Schwefelsäure, Selensäure, Arsensäure, Zinnsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadinsäure — Gold? Platin etc. Nachdem man Kieselerde mit kohlensaurem Ammoniak abgeschieden hat, setzt man concentrirte Salzsäure zu, wobei Wolframsäure, falls sie zugegen war, als gelblichweisses Pulver fallen muss. Der Niederschlag ist natürlich genauer zu untersuchen. Wirft man nach Abscheidung der Wolframsäure ein Stück Salmiak in die Lösung, so wird die Gegenwart der Vanadinsäure durch Ausscheidung eines weissen Pulvers indicirt, das beim Erhitzen auf Platinblech rostroth werden

---

*) Die Aufschliessung darf nicht im Platintiegel geschehen, sonst wird man immer solche Spuren Platin, wie sie etwa in Schwefelwassern vorkommen könnten, antreffen. Dieser Umstand eben hat mich eine Zeit lang irregeführt.

muss; man hat jedoch nur Grund, VO_3 zu vermuthen, wenn die wässrige Lösung des mit $\dot{Na}\ddot{C}+\dot{Na}\dddot{N}$ aufgeschlossenen Rückstandes eine gelbe oder gelbliche Farbe hatte. — Mit der Kieselsäure musste auch etwa vorhandenes Platin als gelbes Ammoniumplatinchlorid niederfallen, was besonders zu berücksichtigen ist. — Wird nach der Probe auf Vanadinsäure die Flüssigkeit gekocht, mit Wasser verdünnt und wieder gekocht, so muss Zinnsäurehydrat fallen, das man vor's Löthrohr nimmt; wenn man nun in das Filtrat einen Strom schwefliger Säure leitet, so giebt sich Selen unmittelbar als rother Niederschlag zu erkennen, dabei fiele aber auch Gold metallisch nieder und nebenbei würde Arsensäure und Molybdänsäure reducirt; ist diese vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit blau oder grün, arsenige Säure würde man mit HS zu fällen und im Marsh'schen Apparat genauer zu prüfen haben. — Vom Gold wird Selen leicht durch Sublimation getrennt. —

Die in Wasser unlöslichen Rückstände des Aufschlusses, möglicher Weise bestehend aus: antimonsaurem Natron, kohlensaurem Baryt-Strontian-Kalk; Kupfer, Blei etc. behandelt man mit NO_5, die kohlensauren Verbindungen und die reinen Metalle lösen sich auf, letztere scheidet man mit HS ab. Im Filttate müssen Baryt und Strontian nach bekannten Methoden gesucht werden. In Salpetersäure unlöslich musste gleich Anfangs zurückbleiben: Antimonsäure, die durch HS und vor dem Löthrohr erkannt wird.

Dieser eben entworfene Plan wurde indess nicht ganz streng befolgt, besonders weil gleich zu Anfange Einiges nicht nach Wunsch ausfiel: Ich setzte nämlich damals dem eindampfenden Schwefelwasser kein Wasserstoffsuperoxyd zu, sondern glaubte, die unterschweflige Säure würde von selbst durch den Sauerstoff der Luft in Schwefelsäure übergehen; dies war trotz Tage langem Eindampfen nicht der Fall; das Chlorsilber fiel mit viel Schwefelsilber nieder; hier musste also der Gang etwas abgeändert werden.

Ad 26 und 27. Man ist sehr geneigt, das Vorkommen von Metallen aus der Ferroid- und Cuproidgruppe in Lö-

sungen von Schwefelalkalien für pure Unmöglichkeit zu halten; ich habe mich aber durch besondere Versuche überzeugt, dass eine Lösung von Schwefelnatrium z. B. noch deutlich nachweisbare Spuren von Eisen und Kupfer enthalten kann. Schwefeleisen löst sich vollständig klar mit dunkelolivengrüner, Schwefelkupfer mit gelber Farbe; man kann die Lösung oder Suspension, wie man eher glauben möchte, durch's feinste Filtrirpapier laufen lassen, dessenungeachtet enthält das Filtrat immer noch Eisen oder Kupfer. — Diese beiden Metalle fand ich auch im Stachelberger Wasser und zwar das Eisen in der salzsauren Lösung des Eindampfrückstandes mittelst Ferrocyankalium und Rhodankalium, das Kupfer durch Fällen derselben salzsauren Lösung mit HS, Auflösen in NO_5, Versetzen mit NH_3, — blaue Färbung und Ferrocyankalium, — deutlich rothbraune Färbung.

Ad 28. Wurde in Stachelberger Wasser Chlor eingeleitet, so bemerkte ich meist einen geringen braunen Bodensatz, der mich veranlasste, Vanadin aufzusuchen; ich glaubte welches gefunden zu haben, im Eindampfrückstand von 10 Litre Wasser, wie auch 1 Jahr später in den rothen Sernfschiefern, überzeugte mich aber hernach, dass das vermeintliche Vanadin Platin, von den Tiegeln und Schalen stammend, war; damit ist übrigens obiger braune Niederschlag, der beim Einleiten von Chlor entsteht, noch nicht erklärt, leider waren die Quantitäten und der Vorrath an Wasser zu gering, um ihn genauer untersuchen zu können.

Ad 29. Zur Prüfung auf Arsen und Antimon benutzte ich den Schwefelschlamm, den ich mit Kalilauge auskochte, diese dann mit Salpetersäure übersättigte und zum Sieden erhitzte. Die Flüssigkeit gab im Marsh'schen Apparat höchst zweifelhafte Andeutungen von schwarzen Flecken.

Quantitative Analyse.

Eine genaue und detaillirte Analyse eines *alkalischen* Schwefelwassers ist keine ganz leichte Sache, besonders wenn man bedenkt, dass in einem solchen eine ganze Reihe

von Schwefelverbindungen vorkommen können, wie also: Sulfhydrate (einfach Schwefelalkalien + gebundenen Schwefelwasserstoff) zweifach Schwefel-Alkalien, absolut freier Schwefelwasserstoff, unterschweflige Säure und Schwefelsäure.

Wie bestimmt man nun diese Verbindungen nebeneinander in einem alkalischen Schwefelwasser? Diese Frage schien mir noch nicht genügend gelöst, denn die meisten Schwefelwasseranalysen geben den vorhandenen Schwefelwasserstoff in Bausch und Bogen an, oder höchstens spricht man von freiem und gebundenem Schwefelwasserstoff, wobei man unter letzterm unzweifelhaft nur denjenigen verstand, welcher das *einfach* Schwefelalkali bildete*). Anwesenheit von doppelt Schwefelalkalien, weisen noch sehr wenig oder keine Schwefelwasseranalysen auf und doch ist gewiss das Stachelberger-Wasser nicht das einzige alkalische Schwefelwasser, das mitunter durch Bisulfuret gelb gefärbt sich zeigt.

In der Zusammenstellung meiner Analyse wird man zwar auch kein Bisulfuret angeführt finden, weil die Schwefelbestimmungen meist direct an der Quelle ausgeführt wurden und das Wasser dort beinahe farblos sprudelte. Im Verlaufe dieser Arbeit dachte ich dann aber doch auf Mittel, auch den Bisulfuret bildenden Schwefel zu bestimmen und fand ein solches bald in dem Umstande, dass, wenn man eine Lösung von doppelt Schwefelnatrium mit einer Metalllösung (Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd, arseniger Säure etc.) fällt, das zweite Schwefelatom nicht in Verbindung mit dem Metall tritt, sondern frei niederfällt; man erhält also einen mit freiem Schwefel gemengten Niederschlag von Schwefelmetall und der freie Schwefel muss natürlich ebensoviel wiegen als der gebundene.

Nennt man daher x die Menge des Monosulfuret bildenden Schwefels, y die Menge des Bisulfuret bildenden

---

*) Um die beiden Species von Schwefelwässern sofort zu unterscheiden, könnte man die alkalischen mit „Heparwasser", die sauren mit „Schwefelwasserstoffwasser" benennen.

und bestimmt man den Schwefel nach Fresenius z. B. mit arseniger Säure, ermittelt dann in dem Niederschlage die Menge des Gesammtschwefels $= \Sigma$ und die Menge des Arsens $= A$, setzt endlich noch $s =$ der Menge freien Schwefels im Schwefelarsenniederschlage, so ist offenbar:

$$s = \Sigma - \frac{A}{75} . 48 \quad \text{folglich}$$

$$2s = 2(\Sigma - \frac{A}{75} . 48) = y \quad \text{und mithin}$$

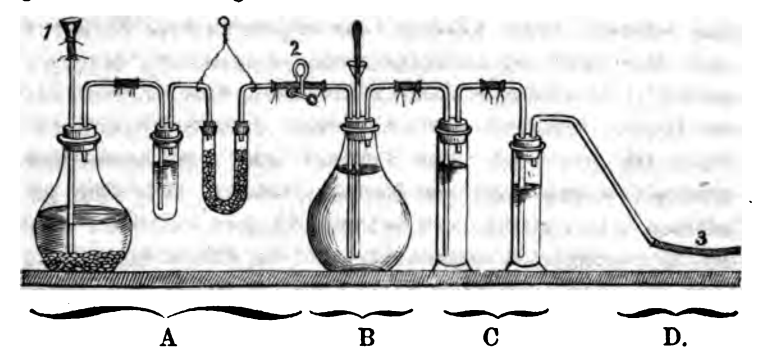
$$x = \Sigma - y$$

Falls Extraction des AsS_3 mit NH_3 und wieder Ausfällung mit Säure genaue Resultate giebt, so ist die Bestimmung von Σ und A erspart.

Aus x und y lassen sich dann mittelst der chemischen Proportionen die entsprechenden Mengen Mono- und Bisulfuret leicht berechnen.

Was zunächst die Trennung des absolut freien HS von dem Sulfuret und Sulfhydrat bildenden betrifft, so konnte ich mich nicht entschliessen, die Methode des Auskochens anzuwenden, weil die im Wasser diffundirte Kohlensäure stets gebundenen Schwefelwasserstoff austreibt. Die von Fresenius in seiner ersten Auflage der quantitativen Analyse vorgeschlagene Methode, schien mir ebenfalls nicht empfehlenswerth, denn ist z. B. der Schwefel an Calcium oder Magnesium gebunden und das Mineralwasser enthält Sulfhydrate dieser Metalle, so gehen beim Kochen Zersetzungen vor nach: $CaS, HS = CaS + HS$ und $MgS\,HS = MgO + 2HS$ (Siehe Berzelius Band III. p. 426. 459). Andere Methoden kamen mir damals nicht zur Kenntniss und ich war somit auf eigene Erfindung angewiesen. Es kam mir bald der Gedanke, den freien Schwefelwasserstoff mit der Luftpumpe auszusaugen und durch eine geeignete Metallsalzlösung streichen zu lassen und in der That fielen die Versuche, die ich im April 1854 an der Quelle machte, sehr befriedigend aus. Ich richtetete mir den Apparat so ein, dass ich abwechselnd auspumpen und dann wieder reines Wasserstoffgas durch das Mineralwasser strömen lassen konnte. Der freie Schwefelwasserstoff

wurde dann in einer ammoniakalischen, salpetersauren Silberlösung aufgefangen, um als Schwefelsilber bestimmt zu werden. Ich wählte hier Silberlösung und nicht arsenige Säure, weil der Niederschlag bedeutend leichter entsteht. — Zu dem abgebildeten Apparate mögen noch folgende Erläuterungen erlaubt sein:



A B C D.

A ist der Apparat zur Darstellung von reinem Wasserstoffgas. Die Sicherheits- und Eingussröhre kann bei (1) mit einem Glasstöpsel verschlossen werden, damit die Pumpe auch angewandt werden kann, während Wasserstoffgas durch das Mineralwasser strömt. Der erste kleine Waschcylinder nach der Entwickelungsflasche enthält Bleizuckerlösung, die U-förmige Röhre Stücken kaustischen Kali's. Die Flasche B nimmt eine gemessene Menge des alkalischen Schwefelwassers auf. B kann vom Apparat A mittelst eines Quetschhahns (2) abgesperrt werden, worauf man A abzieht. C ist der Absorptions-Apparat, der der Vorsichts halber aus 2 Cylindern zusammengesetzt und mit der oben angegebenen Waschflüssigkeit (ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd) gefüllt ist. Dieser letztere Apparat ist durch eine mit einer Drahtspirale ausgefütterte Kautschukröhre (3), die sonach durch den Druck der äussern Luft nicht zusammengequetscht wird, mit einer Luftpumpe verbunden. Ich benutzte eine hierzu sehr bequem eingerichtete Hahnluftpumpe mit liegendem Stiefel. Wenn der Versuch beendigt werden soll, so darf man natürlich nicht vergessen, den Pfropfen bei (1) wegzunehmen und den Hahn nur sehr langsam zu öffnen, sonst wird

die Flüssigkeit des Absorptionscylinders in das Gefäss B hinüber geschleudert.

Ist der absolut freie HS ausgepumpt, so wird der Inhalt des Absorptionsapparates in ein Becherglas gegossen, mit neuer Flüssigkeit gefüllt und wieder mit B in Verbindung gesetzt. Man giesst jetzt durch die Trichterröhre eine schwach saure Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd oder eine sehr schwachsaure von essigsaurem Manganoxydul *); es wird eine Fällung entstehen, durch Zersetzung des Hepar, während der gebundene d. h, Sulfhydrat bildende HS frei wird. Der Trichter wird nun hermetisch verstopft, worauf man von Neuem evacuirt. Aus dem gefallenen Schwefelzink oder Schwefelmangan bestimmt man den Monosulfuret bildenden Schwefel, im Filtrat findet man noch die unterschweflige Säure, die ich immer mit salpetersaurem Silberoxyd als Schwefelsilber bestimmte. Um eine Controle zu derselben zu haben, ersann ich eine Methode, welche erlaubt, sämmtlichen Schwefel des Mineralwassers, den oxydirten, wie den hepatischen, als Schwefelsäure zu bestimmen; sie beruht auf der Oxydation der Hepar zu schwefelsaurem Salz durch Einleitung von Chlor in 500 oder 1000 C. C. Schwefelwasser bis zur Sättigung.

Von den verschiedenen Methoden den Gesammtschwefelwasserstoffgehalt zu bestimmen, kam mir die Fresenius'sche, die sich einer salzsauren Lösung von arseniger Säure bedient, als die empfehlenswertheste vor; Silber-, Kupfer- oder Zinklösungen waren in meinem Falle weniger bequem; nie erhielt ich aber gute Resultate mit einer titrirten Lösung von Jod in Jodkalium.

Die Bestimmung der übrigen Stoffe geschah nach Methoden, wie sie die Lehrbücher von Rose und Fresenius vorschreiben, deshalb enthalte ich mich genauerer Angaben. Die gleich anzuführenden Resultate, welche meist Mittel aus 2 bis 3 Versuchen darstellen, beziehen sich auf Wasser, das im Juli 1854 gefasst wurde; um die Schwankungen

*) Verzichtet man auf die Bestimmung des SO_3 in derselben Wassermenge, so wählt man allerdings am besten eine Lösung von *schwefelsaurem Manganoxydul.*

des Hepargehaltes zu zeigen, führe ich aber auch Bestimmungen von Juli 1853, December 1853 und April 1854 an.

Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, auch unterschweflige Säure wurden an der Quelle bestimmt und zwar so, dass man in eine weisse Bouteille eine genügende Menge des erforderlichen Reagens brachte und sodann aus einem Messgefäss ein bestimmtes Volumen Schwefelwasser zufliessen liess. Das Messgefäss bestand aus einem Kolben mit nicht sehr weitem Hals, dem gegenüber eine lange trichterartige Spitze angelöthet war, der Rand des Halses war genau abgeschliffen und wurde mit einer geschliffenen Glasplatte bedeckt. Der Inhalt dieses Gefässes betrug genau 627 C. C. bei 11° C.

Die Bestimmungen des absorbirten Stickgases können auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen; ich besass damals weder die Apparate, noch die Kenntnisse, eine gute Gasanalyse auszuführen.

1000 C. C. Stachelberger Wasser gefasst im Juli 1854 enthielten die unter der qualitativen Analyse angeführten Stoffe in folgender Menge:

Basen.	Grm.	*Säuren.*	Grm.
Kali	=0,0023	Schwefelsäure	=0,0829
Natron	=0,1074	Unterschweflige Säure	=0,0103
*) ⩒ Natrium	=0,0797	Hepat-Schwefel	=0,0576
Lithion	=0,0013	⩒ Schwefelwasserstoff	=0,0612
Kalkerde	=0,0565	Kohlensäure	=0,3143
⩒ Calcium	=0,0404	Chlor	=0,0034
Magnesia	=0,0726	Kieselsäure	=0,0123
Thonerde mit $\ddot{\dot{P}}$h	=0,0046	Organische Substanz	=0,0838

Stickstoffgas = 16 C. C. bei 760 Mm. und 0° C.

Es mag hier noch die Controle der unterschwefligen Säure nach oben beschriebener Methode als Beleg folgen.

500 C. Cm. St. W. gaben 0,3605 $\dot{B}a\dddot{S}$ ⩒ 0,0495 S = 0,0990 p. m.

Gesammtmenge des Schwefels	= 0,0990 p. m.
Hepatischer Schwefel (mit AsO_3 bestimmt)	= 0,0576
Bleibt Schwefel	= 0,0414
Schwefel als SO_3 ⩒ 0,0829	= 0,0332
Bleibt Schwefel	= 0,0082
⩒ S_2O_2	= 0,0123
Gefunden S_2O_2	= 0,0103
Differenz	= 0,0020

*) Ich erlaube mir dieses (⩒) Zeichen als Symbol der chemischen Aequivalenz vorzuschlagen.

Wenn es sich nun darum handelt, die Säuren mit den Basen zu denjenigen Verbindungen zu combiniren, die in der That im Mineralwasser gelöst vorkommen; so müssen wir uns zunächst fragen: Welches sind die Mittel und Kriterien, die uns berechtigen, in einem Lösungsgemenge verschiedener Säuren und Basen irgend eine bestimmte Verbindung unter diesen anzunehmen? Die Wahrheit zu gestehen haben wir bis jetzt noch keine; denn die so häufig gemachte Annahme, dass z. B. bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäure, Chlor, Natron und Kalk, jedenfalls zunächst der schwerlösliche Gyps in Lösung vorkomme, scheint mir eine ganz widersinnige, denn wie können in einer Lösung die Cohäsionskräfte der Gypsmoleküle sich den chemischen Attractionskräften zwischen Schwefelsäure und Natron noch hemmend entgegenstellen, da sie doch bereits schon durch die Adhäsionskräfte der Wasseratome äquilibrirt sind? Auch weiss man, dass sich Gyps in einer Kochsalzlösung in grösserer Menge löst, als in blossem Wasser, was offenbar einer doppelten Zersetzung und damit einer gleichzeitigen Bildung zweier leichter löslichen Salze zuzuschreiben ist.

Wenn auch Berthollet gezeigt hat, dass die chemische Attractionskraft durch die Quantität der in's Spiel tretenden Materien modificirt wird, so kennen wir doch noch keineswegs die bestimmten Gesetze dieser Erscheinung, denn neuere Versuche über das sogenannte Berthollet'sche Gesetz zeigen noch immer keine Uebereinstimmung. Bei der Zusammenstellung einer Mineralwasseranalyse halte ich es daher immer noch für das Einfachste und Gerechtfertigste, die chemisch entgegengesetzten Körper nach den bisher angenommenen Verwandtschaftsgraden mit einander zu verbinden, ohne alle Rücksicht auf Löslichkeit oder Cohäsionsverhältnisse.

Ich habe mich allerdings oft bemüht, gute Kriterien über diese Frage zu finden, allein es stellen sich fast unüberwindliche Hindernisse entgegen; zwei Wege indess scheinen mir doch bei umsichtiger Verfolgung zum Ziele führen zu können. Ich meine 1) ein sorgfältiges Studium der optischen Verhältnisse gemischter Lösungen. Es wäre

sehr wohl möglich, dass eine Lösung von $\dot{Na}\dddot{S} + CaCl$ sich optisch anders verhält, als eine äquivalente von $NaCl + \dot{Ca}\dddot{S}$. Man will beobachtet haben, dass Lösungen äquivalenter Mengen NaO, MgO, SO_3 und Cl, je nach der Temperatur die Zusammensetzung haben: $NaO, SO_3 + MgCl$ oder $NaCl + MgO, SO_3$. Man kann also sogar von Salzlösungen *metamerer* Constitution sprechen und es fragt sich: lässt sich vielleicht die rationelle Zusammensetzung nicht durch optische Mittel entscheiden? Sind die Salze gefärbt, so ist dies in der That unter gewissen Verhältnissen möglich. Ich fand nämlich, dass eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bei Zusatz einer äquivalenten Menge von Chlornatrium ihre blaue Farbe sofort in Dunkelgrün, der Farbe concentrirter Chlorkupferlösungen, umändert. Es liegt nun sehr auf der Hand, zu schliessen, dass die Lösung jetzt $CuCl + NaO, SO_3$ und nicht $NaCl + CuO, SO_3$ enthalte.

Einen zweiten Weg, der aber bei weitem schwieriger zu verfolgen ist, als der erste, bietet die Untersuchung des Diffusionszustandes eines in Wasser diffundirten Salzgemenges. Nach Graham weiss man, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener einfacher Salze oft verschieden sind, d. h. in der gleichen Zeit in einer Wassersäule verschieden hoch aufsteigen. Man könnte nun ein äquivalentes Lösungsgemenge von $NaCl + \dot{Mg}\dddot{S}$ diffundiren lassen, dann mit Hülfe einer geeigneten Methode untersuchen, welche Verbindungen am höchsten und zweithöchsten gestiegen sind. Die Zusammensetzung der zweitobersten Schicht müsste auch entscheiden, ob eine Spaltung stattgefunden oder nicht. Das Schwierige an der Sache ist nun eine genaue und geeignete Untersuchungsmethode; ich glaube indess eine solche gefunden zu haben und behalte mir spätere Notizen vor.

Ich habe nun hier 3 Combinationen der sauren und basischen Bestandtheile des Stachelberger Wassers berechnet, halte aber die erstere für die mehr wahrscheinlichere. Ob der hepatische Schwefel an Natrium, Calcium oder Magnesium gebunden sei, gelang mir nicht mit Be-

stimmtheit zu entscheiden; ich band ihn an Natrium und Calcium, 1) weil die Schwefelsäure nicht alles Natron und 2) der Rest Natron nicht allen Schwefelwasserstoff binden konnte.

1. *Combination.*

	Grm. in 1000 C. C.
Schwefelnatrium, NaS	= 0,0478
Calciumsulfhydrat, CaS, HS (HS = 0,0202)	= 0,0629
Schwefelsaures Kali, $\dot{K}a\dddot{S}$	= 0,0042
Schwefelsaures Natron, $\dot{N}a\dddot{S}$	= 0,1438
Unterschwefligs Natron, $\dot{N}a\ddot{\bar{S}}$	= 0,0169
Chlornatrium, NaCl	= 0,0056
Kohlensaures Lithion, $\dot{L}i\ddot{C}$	= 0,0032
Kohlensaurer Kalk, $\dot{C}a\ddot{C}$	= 0,0418
Kohlensaure Magnesia, $\dot{M}g\ddot{C}$	= 0,1525
Thonerde mit Phosphorsäure	= 0,0046
Kieselsäure, SiO_3	= 0,0123
Organische Substanz (Glühverlust)	= 0,0838
Summa fixer Bestandtheile	= 0,5794
— HS	= 0,0202
	0,5592
Resultat directer Bestimmung	= 0,5249
Differenz	= 0,0343

An Gasen enthält das Stachelberger Wasser per Liter:

1) Freie Kohlensäure = 0,1139 Grm. = 57,8 C. C. bei 760 Mm. und 0° C. = 66,4 C. C. bei 681,22 Mm. und 9,5° C.

2) Bicarbonatbildende $\ddot{C}$ = 0,1002 Grm. = 51,0 C. C. bei 760 Mm. und 40° C. = 58,9 C. C. bei 681,32 Mm. und 9,5° C.

3) Stickstoff = 16 C. C. bei 760 Mm. und 0° C. = 18,5 C. C. bei 681,22 Mm. und 9,5° C.

4) Freien Schwefelwasserstoff in variabler Menge, z. B. nach der Bestimmung vom 28. April 1854 durch Auspumpen = 0,0022 Grm. = 1,45 C. C. bei 760 Mm. und 0° C.
oder 1,67 „ „ 681,22 „ „ 9,5° „

2. *Combination.*

	Grm. pro 1000.
Schwefelnatrium	0,0478
Magnesiumsulfhydrat	0,0534
Schwefelsaures Kali	0,0042
Schwefelsaures Natron	0,1438
Unterschwefligsaures Natron	0,0169
Chlornatrium	0,0056
Kohlensaures Lithion	0,0032
Kohlensaurer Kalk	0,1000
Kohlensaure Magnesia	0,1029
Thonerde mit Phosphorsäure	0,0046
Kieselsäure	0,0123
Organische Substanzen	0,0838
Summa fixer Bestandtheile	0,5785

3. *Combination.*

	Grm. pro 1000.
Schwefelnatrium	0,1231
Schwefelcalcium (CaS)	0,0161
Schwefelsaures Kali	0,0042
Schwefelsaure Magnesia	0,1215
Unterschwefligsaures Natron	0,0169
Chlornatrium	0,0056
Kohlensaures Lithion	0,0032
Kohlensaurer Kalk	0,0775
Kohlensaure Magnesia	0,0674
Thonerde mit Phosphorsäure	0,0046
Kieselsäure	0,0123
Organische Substanz	0,0838
Summa fixer Bestandtheile	0,5362

Das bessere Uebereinstimmen der Summa fixer Bestandtheile der 3. Combination mit den directen Ergebnissen darf uns nicht verleiten, diese für die richtigere zu halten, denn der Glühverlust ist jedenfalls zu hoch ausgefallen.

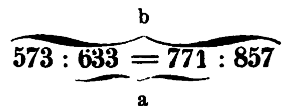
Die Stachelberger Quelle hat einen schwankenden Gehalt an hepatischem Schwefel, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

						Wassermenge.
Im Sommer	1853	*Sulf. hep.*	= 0,0573 ♁ 0,0609	HS.	857	C.C.
Im Winter	1853	„ „	= 0,0535 ♁ 0,0568	„	918	„
Im Frühling	1854	„ „	= 0,0633 ♁ 0,0672	„	771	„
Im Sommer	1854	„ „	= 0,0612 ♁ 0,0576	„	857	„

Da bei diesen schwankenden Schwefelwasse halten aber auch die Wassermenge, wie wir i

veränderliche ist, so ist es interessant, zu untersuchen, nach welchem Verhältnisse diese beiden Schwankungen stattfinden.

Die Proportion:

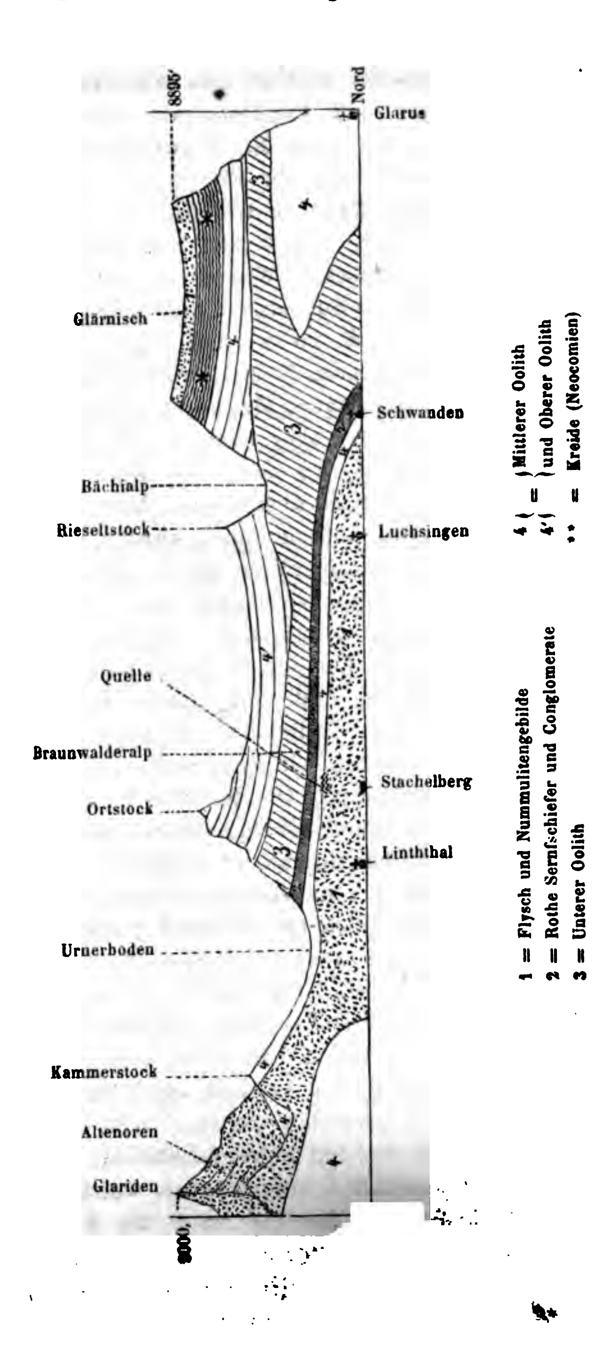


wobei a = 488043, b = 491061, lehrt uns, dass nahezu die Oscillation in der Wassermenge der Quelle *gleichen*, *aber umgekehrten Schritt hält* mit den Veränderungen im HS-Gehalte, d. h. die hydraulischen und chemischen Verhältnisse im Gebirge sind der Art, dass eine Vermehrung des Lösungsmittels keine entsprechende Vermehrung der Bestandtheile, sondern eine Verdünnung hervorruft. Wir können dann auch den weiteren Schluss ziehen, dass nur ein Theil der ganzen Wassermenge den Bildungsheerd der Quelle durchlaufe, und dass ein anderer Theil, der je nach der Witterung in seiner Grösse verschieden ist, durch Seitenkanäle als sogenanntes „wildes Wasser" sich erst später mit dem Mineralwasser vereinige; das Auftreten kleiner todter Würmchen, deren in der Phänomenologie pag. 15 gedacht wurde, scheint diesen Schluss zu unterstützen.

Es ist klar, dass bei den obwaltenden Verhältnissen die *absolute Schwefelmenge*, die in der Zeiteinheit zu Tage gefördert wird, zu allen Jahreszeiten und bei jeder Wassermenge eine *constante* sein muss. Sie beträgt per Jahr blos 2,6 Kilogrm., die Gesammtmenge fixer Bestandtheile würde sich aber auf 200,4 Kilogrm. belaufen.

Muthmassliche Entstehung des Stachelberger Heparwassers.

Indem ich bitte, den Blick auf das beigegebene, der geognostischen Karte des Canton Glarus von Herrn Prof. A. Escher von der Linth entnommene Profil zu werfen, bemerke ich, dass das Stachelberger Wasser wahrscheinlich in den zerrissenen Kalksteinschichten No. 4' seinen Ursprung


Nord
Glarus
Glärnisch
Bächialp
Rieseltstock
Quelle
Braunwalderalp
Ortstock
Urnerboden
Kammerstock
Altenoren
Glariden
Schwanden
Luchsingen
Stachelberg
Linththal
1 = Flysch und Nummulitengebilde
2 = Rothe Sernfschiefer und Conglomerate
3 = Unterer Oolith
4 = Mittlerer Oolith
4' = und Oberer Oolith
** = Kreide (Neocomien)

nimmt, dann die dolomitischen Etagen des untern Oolith und Lias No. 3 durchsinkt, hierauf eine weniger mächtige Lage rother Schiefer und Conglomerate passirt, dann noch einmal mit dem Kalkstein No. 4 zusammentrifft, um endlich an der obern Grenze der Flysch oder Alpensandsteinformation No. 1 zu Tage zu treten.

Auf dem Plateau der Braunwalder und Brächalp werden nun die atmosphärischen Wässer in die Dammerde einfiltriren und organische Substanzen aufnehmen; dringen sie in den Kalkstein No. 4', so werden sie da wohl nicht viel anderes als kohlensauren Kalk antreffen, allein schon in No. 3 wird ihnen kohlensaure Magnesia und etwas kieselsaurer Kalk geboten, der aber nach G. Bischof durch Kohlensäure zersetzt wird, so dass sich freie Kieselerde in der löslichen Modification abscheidet, hier wird auch kohlensaures Eisenoxydul aufgenommen werden, denn diese Schichten enthalten Eisenmineralien oft in grosser Menge eingesprengt; ob auch Gyps vorhanden sei, ist ungewiss, Herr Prof. Escher von der Linth hat ihn auf seiner Karte des Canton Glarus nur am Weissmeilen, zwischen den rothen Thonschiefern und dem untern Oolith, verzeichnet; sollte er in der nämlichen Lage auch bei Braunwald vorkommen, so dürften wir diese Stelle als den Heerd der Heparbildung bezeichnen. Ob das Wasser auf seinem bisherigen Wege auch schon Alkalien aufgenommen habe, ist ebenfalls schwer zu bestimmen, es könnte sie möglicher Weise als fertig gebildetes schwefelsaures Natron dem Kalkstein No. 3 entnehmen, doch ist viel eher wahrscheinlich, dass es die Hauptmenge aus den rothen Schiefern und Conglomeraten holen werde, die nach meinen Analysen constant aus *Kieselsäure*, *Thonerde*, *Eisenoxyd*, *Kalkerde*, *Magnesia*, *Natron* und *Kali* bestehen. Es wird also aus diesen kieselsaures Natron und Kali ausziehen, die durch Kohlensäure in Carbonate umgewandelt werden, oder auch mit dem schwefelsauren Kalk und Schwefelcalcium in schwefelsaure und Schwefelalkalien umgewandelt werden. Nach Durchfliessung dieser Sernfschicht wird die Flüssigkeit bereits ein alkalisches Schwefelwasser darstellen und zugleich schon alle Hauptbestandtheile enthalten, die es beim

Austritt aus dem Gebirge mit sich führt. So wie nun einmal Schwefelalkali vorhanden ist, so wird der ursprünglich absorbirte Sauerstoff anfangen, verzehrt zu werden, indem sich unterschwefligsaures Alkali bildet; wenn daher die Quelle zu Tage tritt, so enthält sie an Gasen nur noch Stickstoff und freie Kohlensäure. Die Quantität der freien Kohlensäure im Stachelberger Wasser ist so gering, dass es wohl keiner besondern Exhalation zu der Erklärung ihres Vorkommens bedarf; dieses wird sich hinreichend durch das Verwesen organischer Substanzen in Spalten und Ritzen des Gesteins rechtfertigen.

Die chemische Analyse hat auch noch Lithion, Chlor, Thonerde und Phosphorsäure, so wie Eisen und Kupfer in Spuren nachgewiesen. Es können diese Stoffe alle miteinander aus den rothen Sernfschiefern kommen, Chlor und Eisen können indess auch schon aus den Kalksteinen aufgenommen worden sein; das letztere, so wie Kupfer, blieb natürlich nur in solcher Menge gelöst, als der Auflöslichkeit der respectiven Schwefelmetalle in Schwefelnatriumlösung entspricht. Das Kupfer kommt mit der grössten Wahrscheinlichkeit nur aus den rothen Thonschiefern (leider konnte ich es, so wie Lithion, wegen Mangel an grössern Mengen Material zur Zeit, als ich diese Gesteine analysirte, nicht mit Bestimmtheit darin nachweisen); denn im Murgthal ist es auf der geognostischen Karte des Canton Glarus an 3 Stellen verzeichnet und in neuester Zeit wird das auf der Mürtschenalp vorkommende Buntkupfererz sogar bergmännisch abgebaut.

Ich habe jetzt meine Vorstellungen über die Entstehung des Stachelberger Wassers, als Schluss zu dieser Arbeit geäussert, möchte aber damit durchaus keine Ueberzeugung ausgesprochen haben; denn so lange wir nicht in das Innere der Gebirge hineinsehen können, so lange sind unsere Vorstellungen blosse Möglichkeiten, aber keine Facten.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich es hier unterlassen will, diesen, wenn auch sehr gedrängten, doch schon voluminös gewordenen Auszug durch die beiden angedeuteten

comparativen Tabellen von 18 der vorzüglichsten Schwefelwässer Europas noch zu vergrössern, sie mögen sammt Commentar vielleicht besser separatim zur Oeffentlichkeit gelangen.

Zürich, im September 1856.

II.
Analysen und physikalische Eigenschaften des Bors.

Von

F. Wöhler und **H. St.-Claire Deville.**

(Compt. rend. 1857. t. XLIV, (No. 7.) pag. 342.)

In Anschluss an unsere erste Abhandlung über die Darstellung des krystallisirten Bors (dies. Journ. LXX, 344) geben wir in Folgendem eine Beschreibung der physikalischen Eigenschaften und eine Anzahl von Analysen des Bors, welche wir mit seit dieser Zeit dargestellten Proben von krystallisirtem Bor gemacht haben.

Das Bor wird in den verschiedensten Farben erhalten, es hat oft dunkel granatrothe Farbe und ist dann selbst bei geringer Dicke noch undurchsichtig, kommt aber auch honiggelb und sogar fast farblos vor. Die Analyse zeigte, dass verschieden gefärbte Borkrystalle verschiedene Zusammensetzung haben. Drei bestimmte Varietäten desselben scheinen krystallinisch zu sein und dieselbe Form zu besitzen, wenigstens gilt das von 2 derselben, bei denen wir einige Winkel messen konnten. Eine dieser Varietäten wurde aber in so schönen und spiegelnden Krystallen erhalten, dass die Winkel mit Genauigkeit bestimmt werden konnten. Die Krystallform des Bors ist ein quadratisches Prisma, dessen Axen, zufolge der Neigung der Flächen des am besten ausgebildeten Oktaëders des Krystalls, in dem

Verhältniss stehen wie 1 für die Horizontalaxen zu 0,816 für die Verticalaxen. Die beobachteten Formen sind: 2 Oktaëder (111) (221) auf den Kanten der Basis aufsitzend, ferner Flächen (110) eines Prismas und (100) eines zweiten Prismas, dessen Flächen die des ersten abstumpfen. Nach den Winkeln dieser Flächen kann das Bor als vollständig isomorph mit dem Zinn betrachtet werden, eine Ansicht, welche wir Herrn Sella*) verdanken. Wir fanden folgende Winkel als Normalwinkel:

	Gefunden.	Berechn.	Nach Sella.
110 zu 221	31° 29′		31° 33′
331 zu 111	19° 36′		19° 27′
Die aneinanderliegenden Flächen des Oktaëders 111	77° 50′	77° 50′	
Die alternirenden Flächen	53°	53° 2′	
Die Flächen der 2 aneinanderliegenden Prismen 110 zu 100	45°		
Die alternirenden Flächen	90°		

Die Farbe des gemessenen Krystalls war dunkel granatroth, jedoch war derselbe durchsichtig. Die Dichte des Bors ist 2,68, d. h. etwas höher als die des Siliciums. Man wird bemerken, dass die Dichtigkeit des Siliciums der der Kieselsäure gleich ist, dass dagegen die Dichtigkeit des Bors bedeutend grösser ist, als die der Borsäure, endlich dass die Dichtigkeit des Diamants sehr gross im

---

*) Während wir diese Messungen machten, erhielt de Senarmont von Prof. Sella in Turin folgende Notiz: Prof. Govi in Florenz hatte Bor von Wöhler und Deville, welches Sella zur Messung erhielt. Es waren 3 kleine Krystalle zwischen 1/3 und 1/6 Millim. grösster Ausdehnung, die sich als quadratische Prismen zeigten .... Dies ist sehr auffallend, denn unter allen Metallen, deren Krystallform man kennt, krystallisirt nur das Zinn nicht kubisch oder rhomboëdrisch. Noch bemerkenswerther ist aber, dass das Bor vollkommen isomorph mit dem Zinn ist. Ich finde nämlich nach den von Miller gemessenen Winkeln, indem ich dessen Beziehungsweise etwas ändere, dass die Krystalle des Zinns, wie die des Bors, bestehen aus den Formen (100), (110), (221) und dass 110 für 221 = 31° 26′ ist. Nur fehlt die am meisten entwickelte Form der Krystalle des Zinns, deren Formel auf diejenige des Bors bezogen 332 sein würde.

Vergleich zum spec. Gewicht der flüssigen Kohlensäure ist. Indem wir diese Vergleichungen anstellten, welche spätere Versuche bestätigen können, bemerken wir noch, dass bei dieser Zusammenstellung vor dem Silicium das Aluminium zu stehen kommt, dessen Dichtigkeit kaum $^2/_3$ von der Dichte des Korunds beträgt.

Die Härte des Bors wurde bei verschiedenen Stücken sehr verschieden gefunden, doch ist sie im Allgemeinen viel grösser, als die des Korunds. Auch hinsichtlich der Härte kann man die schon erwähnten drei verschiedenen Varietäten von Krystallen unterscheiden.

1) Das Bor, welches Blätter von metallischem Glanze bildet, der wenigstens gleich ist mit dem Glanze des Diamants, ist schwarz und undurchsichtig; sehr dünne Krystalle sind jedoch durchscheinend. Dieses Bor ist sehr spaltbar, weshalb die Krystalle ziemlich zerbrechlich sind; jedoch ist es sehr hart und ritzt deutlich den Diamant. Wir haben an einem besonders harten Diamant, mit natürlichen Oktaëderflächen, die Wirkung des Bors probirt und die Flächen desselben mit Pulver von Bor deutlich abgeschliffen, und zwar viel leichter, als dieser Diamant durch Diamantpulver angegriffen wird. An den Kanten des Diamants vorhandene Vertiefungen und Erhöhungen waren nach dem Schleifen mit Borpulver verschwunden.

Herr Quillot, ein geschickter Steinschleifer, der diese Versuche sorgfältig ausführte, theilte uns mit, dass das Bor, obwohl es Diamant angreift, doch langsamer als Diamantpulver darauf einwirkt und dass nach einiger Zeit sich das Werkzeug, auf welches das Borpulver aufgestrichen ist, verschmiert, was beweist, dass das Bor eine geringere Härte als der Diamant hat.

Diese Varietät des Bors entsteht jedesmal, wenn man während kurzer Zeit Borsäure mit Aluminium in Berührung bringt, oder wenn die Operation bei niederer Temperatur vor sich geht. Diese Bedingungen scheinen uns jedoch noch nicht festgestellt genug zu sein.

Es besteht aus:

Kohlenstoff	2,4
Bor	97,6
	100,9

Die Analyse des Bors ist mit Schwierigkeiten verknüpft, wir haben folgendes Verfahren angewendet: Das gewogene Bor wurde im Platinschiffchen in einer Röhre aus böhmischem Glas im Chlorstrom bis zum Erweichen des Glases an der Stelle, wo das Schiffchen stand, erhitzt. Es entwickelt sich Dampf von Borchlorür, welcher entweicht, während der Kohlenstoff im Schiffchen zurückbleibt. Nach dem Wägen desselben wird er im Sauerstoffstrom verbrannt und die entstehende Kohlensäure gewogen. Der zurückbleibende Kohlenstoff behält öfters die Form der angewendeten Borkrystalle bei. Bei diesem Verfahren entsteht immer eine kleine Menge eines weissen oder schwach gelblichen Sublimates, welches sich, mit Wasser zusammengebracht, erhitzt und sich, wenigstens nach einiger Zeit, darin vollständig löst. In diesem Sublimate findet man Chlorschwefel, herrührend von der Wirkung des Chlors auf das vulkanisirte Kautschuk, ferner Borsäure, deren Sauerstoff durch den Chlorstrom geliefert worden, der immer Sauerstoff enthält, entweder aus der Luft im Apparate, oder Sauerstoff, welcher von der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Mangan, oder von der Feuchtigkeit des Gases herrührt, die nur schwierig durch die bekannten Trocken-Apparate zu entfernen ist. Unter diesen Einflüssen bildet sich eine flüchtige, feste Substanz, welche durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Borsäure zerlegt wird, und wovon man bei Darstellung des Borchlorürs beträchtliche Quantitäten erhält, die wir noch näher untersuchen wollen.

Dieses Sublimat kann auch Aluminium enthalten. Um es darauf zu prüfen, wurde seine Lösung fast zur Trockne verdampft und ein wenig Fluorwasserstoff-Fluornatrium (oder besser fluorwasserstoffsaures Ammoniak) und überschüssige Schwefelsäure zugesetzt Darauf wurde bis zum anfangenden Abrauchen der Schwefelsäure erhitzt, der Rückstand mit Wasser übergossen und die Lösung filtrirt. Es bleibt eine kleine Menge einer sandigen Substanz zurück, die aus Kieselsäure bestand, welche entweder aus dem Fluornatrium, oder selbst aus dem Bor herstammte, welches Silicium enthalten kann. Als die Lösung mit Am-

moniak versetzt und zum Kochen gebracht wurde, zeigte sich bei dieser Varietät des Bors kein Niederschlag von Thonerde. Wenn Thonerde in dieser Flüssigkeit vorhanden ist, so müsste sie auf bekannte Weise gefunden werden können.

II. Das Bor erhält man auch in Krystallen, die vollkommen farblos und durchsichtig sind. Sie sind gruppirt in Form von langen und ausgezackten Prismen nach Art der Zähne einer Säge. Oefters erhält man dieselben sehr klein und vollkommen prismatisch mit 8 Flächen, die ohne Zweifel den Oktaëdern, deren Form wir weiter oben angegeben haben, angehören. Ihr Diamantglanz ist ausserordentlich, ihre Härte dagegen etwas geringer, als die der ersten Varietät. Längere Einwirkung der Säuren und namentlich des Königswassers scheint ihre Oberflächen nicht im geringsten anzugreifen. Man erhält diese Krystalle jedesmal, wenn man einen Ueberschuss von Aluminium mit Borsäure im Kohlentiegel während längerer Zeit bei einer sehr hohen Temperatur erhitzt. Mindestens während 5 Stunden muss das Gemisch einer Temperatur ausgesetzt werden, bei welcher Nickel schmilzt. Nur wenige Tiegel halten diese Probe aus.

Die Zusammensetzung dieses Bors ist sehr schwankend. Wir geben hier eine Analyse, welche eine Idee von der mittlern Menge der Substanzen, welche dieses Bor enthält, ausdrücken soll. Zur Analyse wurden sehr schöne und ausgelesene Krystalle verwendet.

Kohlenstoff	4,2
Aluminium	6,7
Bor	89,1
	100,0

Wenn es gelingt, die Krystalle dieser Substanz etwas grösser und fehlerfrei darzustellen, so können sie im Juwelenhandel verwendet werden.

III. Die härteste Varietät des Bors, unvergleichlich härter als die erste Varietät, erhält man bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Borsäure gegen das Aluminium und einer so hohen Temperatur, dass alle Borsäure sich sehr schnell verflüchtigt. Um ein bis zwei Grammen

dieser Substanz zu erhalten, muss man 20 bis 30 Grm. Borsäure in verschlossenen Gefässen in dem von uns schon beschriebenen Kohlentiegel verflüchtigen, indem man jedesmal während 2—3 Stunden erhitzt. Es bleibt alsdann in dem Tiegel eine blasige Masse von heller Chocoladenfarbe, ganz ähnlich der Varietät des Diamants, welche man als *Bowr* bezeichnet.

Dieselbe ist mit sehr stark glänzenden Borkrystallen überzogen, welche von einem Gehalte an Eisen oder andern Metallen und ein wenig Aluminium durch Behandlung mit Natron und Salzsäure zu reinigen sind. Leider kann das Bor auf diese Weise von der Thonerde, welche es eingeschlossen enthält und deren Gegenwart man leicht erkennt, nicht vollkommen getrennt werden. Deshalb können wir auch keine Analyse desselben geben, obwohl diese Substanz uns evident die härteste der drei Varietäten zu sein scheint*).

Diese Masse des Bors erscheint unter dem Mikroskop zusammengesetzt aus kleinen Krystallen, schon mit blossem Auge erkennt man sehr deutlich die ausserordentlich kleinen und unmessbaren Krystalle. Nach Guillot steht dieses Bor in seiner Härte dem Diamant nicht nach und nach seiner Anwendung zum Schleifen findet man dasselbe eben so fein wie zuvor, es besitzt also die Eigenschaft des guten Diamantpulvers. Es lässt sich nur ausserordentlich schwierig zermalmen und zeigt in dieser Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit der unter dem Namen *Bowr* bekannten Varietät des Diamants.

Wir müssen noch vor dem Schlusse die Art, in welcher man die Analysen, welche wir oben angegeben haben, aufzufassen hat, näher besprechen.

---

*) Man wird bemerken, dass Thonerde, bei Gegenwart von Chlor und von Kohlenstoff, welchen das Bor enthält, Kohlenoxyd und Chloraluminium geben kann. Wir haben grosse Mühe gehabt, vor allen unsern Analysen die Thonerde vom Bor zu trennen, durch ein sorgfältiges Auslesen der Krystalle, um möglicherweise stattfindende Irrungen zu vermeiden.

Der in den Borkrystallen enthaltene Kohlenstoff kann bestimmt als im Diamantzustande darin vorhanden betrachtet werden. Denn nach allen unsern Analysen zeigte sich, dass, je grösser der Gehalt an Kohlenstoff, desto höher die Dichtigkeit war, und es ist bekannt, dass schon einige Tausendtheile schwarzer Kohle, und selbst noch weniger, Gläser, in welchen der darin enthaltene Kohlenstoff nicht damit verbunden angenommen werden kann, sehr dunkel färben. Man ist überdies genöthigt, anzunehmen, dass der Kohlenstoff mit dem Bor, dessen Krystallform er doch nicht besitzt, zusammen krystallisirt sei. Diese Hypothese widerspricht durchaus nicht den Thatsachen, welche wir in einigen Fällen beobachten, in denen eine Substanz, deren Menge überwiegend ist, die Form von Substanzen annimmt, mit welchen sie in chemischer Hinsicht einige Aehnlichkeit hat. Die Gegenwart von Thonerde im Amphibol ist ein solches Beispiel. Uebrigens hindert nichts, anzunehmen, dass der Diamant, so wie eine grosse Anzahl von Naturkörpern selbst dimorph und fähig sei, unter noch unbekannten Umständen die Form des Bors anzunehmen. Im Selenschwefel, welchen man künstlich durch Auflösungen von Selen und von Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhält, finden wir einen solchen Fall. Der auskrystallisirende Schwefel enthält alsdann, bei gewissem vorsichtigen Verfahren, wenn auch nur sehr kleine Mengen von Selen, wegen der geringen Löslichkeit des Selens in Schwefelkohlenstoff. Die Gegenwart des Selens, das in seiner Form in keinem Zusammenhange mit dem Schwefel steht, kann aber leicht durch die qualitative Analyse im Selenschwefel nachgewiesen werden. Wir haben die Winkel des letzteren gemessen und sie übereinstimmend mit den von Mitscherlich für den oktaëdrischen Schwefel angegebenen gefunden. Ueberdies sind die Bedingungen des Isomorphismus der einfachen Körper und ihres gegenseitigen Bestrebens, sich durch Krystallisation zu vereinigen, noch besser experimentell zu studiren, besonders für die kleine Anzahl der Körper, welche in der wissenschaftlichen Classification einander so nahe stehen, dass ihre Verbindungen nicht

den Gesetzen der Aequivalente folgen, d. h. für solche Körper, welche bei ihrer Berührung nur eine Mischung, keine chemische Verbindung geben.

In dieser Weise könnte sich das Bor, der Kohlenstoff und das Silicium*), welche einander so ähnlich sind, gegenseitig auflösen, ohne sich zu verbinden und in dem krystallisirten Bor neben einander bestehen, ohne dessen Form zu ändern. Das Gegentheil findet statt, wenn das Silber, welches dem Blei so nahe steht, in diesem gelöst ist. Es ist bekannt (und die Methode der Trennung der beiden Metalle durch Krystallisation ist auf diese Thatsache gegründet), dass das Blei krystallisirt, ohne eine grössere Menge des vorhandenen Silbers mit zur Krystallisation zu bringen. Beide Metalle trennen sich, wie ein wasserfreies Salz sich aus einer gesättigten wässrigen Lösung ausscheidet.

Diese Beobachtungen lassen sich anwenden auf das Aluminium, dessen sehr veränderliche Mengen im Bor (0 — 13 p. C.) niemals auf eine Verbindung schliessen lassen, denn selbst die Formel $AlBr_7$ würde 20 p. C. Aluminium erfordern. Diese neue Thatsache wird, wie wir hoffen, zur Bestimmung der Umstände des Isomorphismus der einfachen Körper dienen; sie wird aber auch eine Stütze für die Ansicht sein, welche einer von uns schon früher ausgesprochen, und nach welcher das Aluminium mit demselben Grunde in die Reihe des Kohlenstoffs und des Bors gerechnet werden kann, mit welchem das Antimon neben den Stickstoff und den Phosphor gestellt wird.

---

*) Wir sagen das Silicium, obwohl es nicht in den von uns angegebenen Analysen des Bors erwähnt ist, weil seine Gegenwart sich in mehreren Fällen zeigte.

III.
Ueber Darstetlung und Eigenschaften des Magnesiums.

Von
H. St.-Claire Deville und **Caron.**

(*Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 8.) p. 394.*)

Die chemischen Eigenschaften des Magnesiums hat Bussy, der Entdecker dieses Metalls, sehr sorgfältig untersucht, und alle Versuche, welche wir mit grösseren Mengen anstellten, als es zur Zeit Bussy's möglich war, darzustellen, haben dessen Resultate bestätigt. Dasselbe gilt von den durch Bunsen gefundenen Thatsachen, der verhältnissmässig grosse Mengen von Magnesium zur Untersuchung hatte.

Doch besitzt das Magnesium eine noch nicht beobachtete Eigenschaft, welche es mit dem ihm in so vielen Beziehungen nahe stehenden Zink gemein hat. Das Magnesium ist flüchtig wie das Zink, und zwar fast bei derselben Temperatur, wie letzteres. Wir haben mit Leichtigkeit etwa 30 Grm. aus einem von uns beschriebenen Kohlenapparate destillirt. Wenn das Magnesium rein ist, so verflüchtigt es sich ohne Rückstand, das sublimirte Metall ist weiss und mit einer kleinen Menge von Magnesia umgeben. Ist es dagegen unrein, so hinterlässt es im Platinschiffchen eine grosse Menge einer schwarzen, sehr leichten und sehr complicirt zusammengesetzten Masse, deren Natur wir später besprechen werden, und das destillirte Magnesium ist dann mit kleinen, farblosen und durchsichtigen Nadeln besetzt, welche sich rasch in Ammoniak und Magnesia zersetzen. Es beweist dies für das Magnesium die Existenz einer Stickstoffverbindung, wie sie Wöhler und H. Rose bei mehren einfachen Körpern nachgewiesen haben.

Das Magnesium schmilzt nahe beim Schmelzpunkte des Zinks. Etwas stärker erhitzt, entzündet es sich

mit heller Flamme, in welcher man von Zeit zu Zeit indigblaue Strahlen bemerkt, besonders wenn man auf das geschmolzene Metall den Sauerstroffstrom eines Knallgasgebläses wirken lässt. Die Verbrennung des Magnesiums ist von allen Erscheinungen begleitet, welche bei Verbrennung des Zinks statthaben und wie sie bei einem flüchtigen Metall, dessen Oxyd nicht flüchtig und unschmelzbar ist, beobachtet werden. Es zeigt sich eine glänzende Flamme, Bildung von Magnesia-Pompholix und schnelle Verbrennung.

Wir fanden die Dichte des Magnesiums gleich 1,75. Gegenwärtig sind wir damit beschäftigt, seine physikalische Eigenschaft, Hämmerbarkeit, Ductilität etc. zu studiren. Auch werden wir die Zahl für seine elektrische Leitungsfähigkeit festzustellen suchen, die bei dem geringen spec. Gewicht des Metalls besonderes Interesse hat. Das Metall lässt sich sehr gut feilen und gut poliren. Die polirte Oberfläche des reinen Metalls behielt an der Luft ihren Glanz und es ist auch in dieser Hinsicht mit dem Zink zu vergleichen, das vielleicht noch etwas besser der Einwirkung der Luft widersteht.

Zur Darstellung des Magnesiums wenden wir ein Verfahren an, das wir schon beim Aluminium benutzten, das aber für Magnesium etwas modificirt werden muss, da dieses Metall leichter ist, als die Masse, in welcher es entsteht.

Man stellt Chlormagnesium mit möglichster Sorgfalt dar; man mischt 600 Grm. desselben mit 100 Grm. geschmolzenem Chlornatrium (oder besser nach Wöhler eine Mischung von Chlornatrium mit Chlorkalium) und 100 Grm. reinem Flussspath und pulvert das Ganze gut. Darauf fügt man 100 Grm. Natrium in Stücken zu, mischt dieses innig mit den Chlorüren und trägt die Masse mittelst eines Eisenspatels in einen rothglühenden Thontiegel, der mit seinem Deckel verschlossen wird. Nach einiger Zeit beginnt die Reaction. Hat alles Geräusch aufgehört, so nimmt man den Deckel des Tiegels weg und rührt mit einem Eisenstabe, bis das Gemenge gleichförmig und der obere Theil der geschmolzenen Masse rein ist. Man sieht

alsdann die Magnesiumkügelchen, darauf lässt man den Tiegel ausserhalb des Feuers erkalten und rührt, ehe die Salzmasse zu erstarren beginnt, nochmals um und vereinigt auf diese Weise die zerstreuten Metallkügelchen. Alsdann giesst man das Ganze auf eine Eisenplatte aus und kann aus der zerschlagenen Masse die Magnesiumkügelchen auslesen. Man kann auch die Masse noch ein oder zwei Mal umschmelzen, wodurch man noch etwas Magnesium erhält. Aus 600 Grm. Chlormagnesium und 100 Grm. Natrium erhielten wir 45 Grm. Magnesium.

Das rohe Magnesium wird in einem Schiffchen aus Kohle, das in eine Röhre von Kohle eingeschoben wird, zur lebhaften Rothgluth, fast zum Weissglühen erhitzt, während ein Strom von Wasserstoffgas langsam darüber streicht. Die Röhre liegt stark geneigt in dem Ofen, so dass sich alles Magnesium vor dem Schiffchen condensirt; es kann nach dem Erkalten leicht herausgenommen werden.

Alsdann schmilzt man es in einem Gemisch aus Chlormagnesium, Kochsalz und Fluorcalcium. Indem man der schmelzenden Masse allmählich mehr Fluorcalcium zusetzt, wird diese schwerer schmelzbar als Magnesium, so dass man dieses in dem Augenblicke ausgiessen kann, wo die Masse erstarrt.

Wenn man das Magnesium in einem raschen Strom von Wasserstoffgas destillirt, so wird etwas metallischer Staub so weit mit fortgerissen, dass das aus dem Apparat tretende Gas diesen noch suspendirt enthält. Zündet man dieses Gas an, so hat man eine der schönsten Flammen, welche man hervorbringen kann. Es ist dies ein hübscher Versuch für Vorlesungen.

Schon seit längerer Zeit sind im Laboratorium des Ecole Normale Versuche im Gange, die Metalle der alkalischen Erden durch Reduction mit Kohle darzustellen. Die Resultate derselben werden wir bald veröffentlichen können.

IV.

Ueber die Wirkung des Wassers auf Glas.

Von

J. Pelouze.

(*Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 3.) p. 117.*)

Die ersten Versuche über die Veränderungen, welche das Glas in Berührung mit Wasser erleidet, sind bekanntlich von Scheele und von Lavoisier gemacht worden, welcher letztere fand, dass das Glas des sogenannten Pelikan, durch Wasser, welches längere Zeit darin gekocht wurde, bedeutend angegriffen wird. Ich habe eine Reihe von Versuchen gemacht, zu welchen ich vorzüglich gepulvertes Glas verwandte und die mich zu folgenden Resultaten führten.

Während kaltes und selbst kochendes Wasser Glasgefässe nur ausserordentlich langsam angreift, zersetzt es dagegen das Glas in Pulverform sehr leicht. Eine Flasche von $^1/_2$ Lietr Inhalt verlor kaum 1 Decigrm. an Gewicht, als man während 5 Tagen Wasser darin kochen liess; als man dagegen den Hals dieser Flasche pulverte und das Pulver eben so lange mit Wasser kochte, wurde $^1/_3$ desselben zersetzt.

Dieselbe Flasche, in welcher Wasser Jahre lang aufbewahrt werden könnte, ohne dass ihr Gewicht merklich abnehmen würde, erleidet in Pulverform nur einige Minuten mit kaltem Wasser in Berührung gebracht eine Zersetzung, welche 2—3 p. C. an Gewicht beträgt.

Ein weisses Glas bester Sorte ergab bei der Analyse folgende Bestandtheile:

Kieselsäure	72,1
Natron	12,4
Kalk	15,5
Thonerde u. Eisenoxyd	Spuren

Es wurde sehr fein auf einer Achatplatte zerrieben und 5,510 Grm. dieses Pulvers in einer Porcellanschale mit öfters erneuertem destillirten Wasser gekocht.

Die klare Flüssigkeit gab 0,175 geglühten Rückstand.

Der ungelöste Theil des Pulvers brauste mit verdünnter Salzsäure übergossen lebhaft auf. In der salzsauren Lösung entstand durch Ammoniak ein geringer Niederschlag (Thonerde). Der Kalk durch oxalsaures Ammoniak abgeschieden und durch Schwefelsäure zersetzt lieferte 0,190 Gyps, welcher enthält 0,078 Kalk, die 1,5 p. C. vom Gewicht des angewandten Glases entsprechen. Das Wasser hat also ungefähr 10 p. C. des Glases zersetzt.

Ein anderes weisses Glas, ebenfalls von der besten Sorte, bestehend aus:

Kieselsäure	77,3
Natron	16,3
Kalk	6,4
Thonerde u. Eisenoxyd	Spuren

gab, als 5,180 Grm. zum Versuch verwandt wurden, ganz dieselben Resultate.

Das Wasser hatte 0,945 Grm. gelöst, daraus wurden 0,250 Grm. Gyps erhalten, entsprechend 0,103 Kalk = 2 p. C. vom Gewicht des angewandten Glases. Da das Glas 6,4 p. C. Kalk enthält, so sind 32 p. C. des Glases zersetzt worden. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthielt 0,281 Grm. Natron oder 5,6 p. C. vom Gewicht des Glases; der Rest war Kieselsäure.

Das Glas enthält 16,3 p. C. Natron, es waren also 34 p. C. des Glases angegriffen worden.

Trotz der Differenz von 2 p. C. zwischen beiden Zahlen kann man doch annehmen, dass auf diese Weise alle Basen aus dem zerstörten Theile des Glases ausgezogen werden und ohne Zweifel würde man bei hinreichend fortgesetzter Einwirkung zuletzt reine Kieselsäure als Rückstand behalten, wenn man äusserst feines Pulver anwendet.

Das in Wasser gelöste Natronsilicat hat die Zusammensetzung:

$$3SiO_3, 2NaO;$$

es hielt bei 150° noch 2 Aeq. Wasser zurück.

Diese 2 Glassorten wurden einige Minuten mit kaltem Wasser geschüttelt, sodann einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt und augenblicklich filtrirt. Aus dem

Gewichtsverluste des Glases und aus der Menge des in der Lösung befindlichen Kalkes ergab sich, dass das Glaspulver durch die blosse Berührung mit Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur eine Zersetzung erlitten hatte, welche 2 — 3 p. C. vom Gewichte des Glases beträgt. Wurden die 2 Gläser während einiger Minuten mit Wasser gekocht, so stieg die Zersetzung auf 5 bis 6 p. C.

So verhalten sich alle Glassorten; sie werden langsam zersetzt, wenn man sie als feines Pulver einige Zeit mit der Luft in Berührung lässt, sie absorbiren Kohlensäure und brausen dann mit Säuren öfters so stark wie Kreide auf; dasselbe Aufbrausen mit Säuren zeigt ein Gemisch von Wasser und Glaspulver, das einige Tage mit der Luft in Berührung war, das saure Wasser enthielt alsdann sehr viel Natron und Kalk.

Im wässrigen Auszüge findet man fast immer Schwefelsäure, da die meisten Gläser nach meiner Beobachtung von 1—2 Tausendtheilen bis 2 p. C. schwefelsaures Natron enthalten.

Feines, in kochendem Wasser vertheiltes Glaspulver absorbirt durchgeleitete Kohlensäure in kurzer Zeit, so dass mit Säuren ein Aufbrausen entsteht.

Wird Glaspulver während einiger Stunden mit schwefelsaurem Kalk gekocht, so bildet sich eine beträchtliche Quantität schwefelsaures Natron. Dies erklärt die Erscheinung von Efflorescenzen von schwefelsaurem Natron in den Spiegelschleifereien; es zersetzt sich der zum Befestigen der Spiegel dienende Gyps mit dem Natron des Glases.

Jedes feine Glaspulver bläut augenblicklich feuchtes geröthetes Lakmuspapier und grünt den Veilchensyrup. Wird feines Pulver von Krystallglas während einiger Augenblicke mit sehr wenig angesäuertem kalten Wasser behandelt, so entsteht in der Lösung durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Schwefelblei. 5 Grm. Krystallglaspulver gaben nach halbstündigem Kochen mit angesäuertem Wasser 0,050 Grm. Schwefelblei; es waren also 3 p. C. des Glases zersetzt worden. Das Flintglas, welches noch mehr Bleioxyd enthält, erleidet eine viel stärkere Zersetzung.

Entglastes Glas verhält sich gegen Wasser wie gewöhnliches Glas, es scheint sich noch leichter zu zersetzen. Nach 5tägigem Kochen erlitt entglastes Glas, von ähnlicher Zusammensetzung wie das zuerst erwähnte Glas, eine Zersetzung, welche $^1/_3$ seines Gewichts betrug. Das vom Wasser ausgezogene Silicat hatte die Zusammensetzung $3SiO_3, 2NaO$.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher sich das Glas in Pulverform in Berührung mit Wasser oder mit Luft zersetzt, während es in gegossenem oder geblasenem Zustande so lange der feuchten Luft widersteht, hat ihren Grund nur in der feinen Zertheilung, in der Vergrösserung der Oberfläche des Glases, da geschliffenes und polirtes Glas eben so gut der Einwirkung des Wassers widersteht, als solches mit geschmolzener Oberfläche.

V.

Ueber die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Kali.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Die Tantalsäure löst sich durch Schmelzen in Kalihydrat zu einer klaren Flüssigkeit auf, und die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten vollständig in Wasser auflöslich. Da indessen das tantalsaure Kali in allen Verhältnissen in Kalihydrat löslich und aus der Lösung nicht durch Krystallisation abzuscheiden ist, so ist es sehr schwer, das Salz von reiner Beschaffenheit darzustellen. Versucht man das überschüssige Kalihydrat durch Alkohol zu entfernen, so erhält man zwar die Verbindung $\dot{K} + 2\ddot{Ta}$*)

*) Da der Verf. in einer vor kurzer Zeit in der Akademie vorgelesenen Abhandlung zu zeigen sich bemüht hat, dass in den

welche die neutrale ist, aber es ist nicht zu vermeiden, dass sie mit kohlensaurem Kali gemengt ist.

Wenn das tantalsaure Kali möglichst vom überschüssigen Kalihydrat durch Alkohol befreit worden ist, so hat es seine Löslichkeit in Wasser wenigstens grösstentheils verloren, und das, was sich auflöst, wird aus der Lösung gefällt, wenn dieselbe längere Zeit gekocht wird. Das gefällte Salz hat wesentlich die Zusammensetzung $\dot{\text{K}} + 6\ddot{\text{Ta}}$.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man das neutrale Salz zu erneuten Malen mit Chlorammonium mengt und glüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, worauf man das erzeugte Chlorkalium vom sauren tantalsauren Kali durch Wasser trennt.

Auf nassem Wege kann die Tantalsäure die Kohlensäure nicht aus dem kohlensauren Kali austreiben. Schmilzt man aber die Säure mit dem kohlensauren Kali zusammen, so wird aus diesem die Kohlensäure mit Leichtigkeit verjagt.

Der Verf. hat in früheren Zeiten viel Gewicht auf ähnliche Versuche gelegt, um von mehreren feuerbeständigen Säuren mit Sicherheit die Sättigungscapacität bestimmen zu können. Er ist indessen später sehr von der Wichtigkeit der Resultate, welche sich durch diese Versuche erlangen lassen, zurückgekommen. Denn die Säuren, welche man diesen Untersuchungen unterwirft, gehören zu den schwächeren, welche sich in vielen Verhältnissen mit einer und derselben starken Base verbinden können, so dass man aus der zusammengeschmelzten Masse immer mehr Kohlensäure noch austreiben kann, wenn man die Temperatur mehr erhöht.

Bei mehreren Versuchen, als gewogene Mengen von Tantalsäure und von kohlensaurem Kali zusammengeschmelzt wurden, wurde aus letzterem so viel Kohlensäure

---

Alkalien nicht ein sondern zwei Atome des Metalls mit einem Atom Sauerstoff verbunden sind, so wird derselbe von nun an in den chemischen Formeln die Symbole der Alkalien dieser Ansicht gemäss bezeichnen.

ausgetrieben, dass sich die Verbindung $5\dot{K}+4\ddot{Ta}$ erzeugt haben musste.

Wenn man grössere Mengen von Tantalsäure mit kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt der grösste Theil der Tantalsäure als saures Salz ungelöst, auch wenn die Temperatur beim Schmelzen eine hohe gewesen ist. Die Lösung enthält neben tantalsaurem Kali viel kohlensaures Kali; wird dieselbe abgedampft, so erhält man Krystalle, die beide Salze enthalten; das darin befindliche tantalsaure Kali kann als ein sehr basisches Salz betrachtet werden und hat die Zusammensetzung $2\dot{K}+\ddot{Ta}$. Das unlösliche Salz aber, das sich bei der Behandlung mit Wasser abgeschieden hat, ist $\dot{K}+4\ddot{Ta}$. Je länger man dieses Salz mit Wasser kocht, um so mehr enthält es Tantalsäure, und es wird endlich von der Zusammensetzung $\dot{K}+5\ddot{Ta}$. Eine ganz ähnliche Verbindung erhält man, wenn man durch die Lösung des neutralen tantalsauren Kali's Kohlensäuregas leitet.

VI.

Ueber Verbindungen des salpetersauren Silberoxyds mit Jodsilber.

Von

Albert Kremer,

Assistent am Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin.

Erhitzt man eine ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die überschüssige Salpetersäure enthält mit Jodsilber, so scheidet sich nach einiger Zeit eine gelbe, ölartige Flüssigkeit aus, welche beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Kocht man diese Masse längere Zeit mit Salpetersäure und überschüssigem salpetersauren Silberoxyd, lässt erkalten und

giesst, sobald die ölige Verbindung erstarrt ist, die darüber stehende Flüssigkeit ab und trocknet den Rückstand zwischen Filtrirpapier, so erhält man eine weisse, bei 94°C. schmelzende, krystallinische Verbindung von Jodsilber mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Analyse desselben ergab:

Jodsilber	58,10
Salpetersaures Silberoxyd	42,20
	100,30

Die Verbindung hat also die Formel:

$$AgJ + AgO.NO_5,$$

welche 58,05 p. C. Jodsilber und 41,95 p. C. salpetersaures Silberoxyd verlangt. Durch Wasser und Alkohol wird die Verbindung zersetzt, indem sich salpetersaures Silberoxyd auflöst und Jodsilber ausscheidet.

Beim Schmelzen löst dieser Körper überschüssiges Jodsilber auf und färbt sich dadurch gelb, woher es auch kommt, dass man bei der Darstellung des Körpers zuerst eine gelbe Verbindung erhält, welche erst durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd ihr überschüssiges Jodsilber verliert. Mit der Aufnahme von überschüssigem Jodsilber bekommt der Körper einen niedrigeren Schmelzpunkt. In einer geschmolzenen Masse, welche 65 p. C. Jodsilber und 35 p. C. salpetersaures Silberoxyd enthielt, sank das Thermometer bis auf 72° und stieg beim Erstarren wieder auf 80°.

Die von der Verbindung $AgJ + AgO.NO_5$ abgegossene Lösung setzte beim Erkalten feine Krystallblättchen ab, welche sich nach längerer Zeit in grössere Krystalle verwandelten. Die Analysen derselben ergaben:

	I.	II.
Jodsilber	2,82	2,72
Salpetersaures Silberoxyd	97,33	
	100,15	

In wenig Wasser lösen sich diese Krystalle unzersetzt auf, bei Zusatz von mehr Wasser wird alles Jodsilber gefällt. Am Licht werden diese Krystalle äusserst rasch geschwärzt, während die Verbindung $AgJ, + AgO.NO_5$ sich fast ganz unempfindlich gegen das Licht zeigt.

Analoge Verbindungen von Bromsilber mit salpetersaurem Silberoxyd konnte ich auf nassem Wege nicht erhalten. Beim Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente Bromsilber und salpetersaurem Silberoxyd erhielt ich eine bei 182° krystallinisch erstarrende Verbindung. Die entsprechende Chlorverbindung konnte ich weder auf nassem noch auf trocknem Wege erhalten.

Die krystallisirte Verbindung $AgJ+2(AgO.NO_5)$, welche Weltzien beschreibt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 127), habe ich nicht erhalten.

VII.
Analyse von Meteoreisen.

Dr. Bergmann hat mehre Arten Meteoreisen untersucht, die theils schon früher analysirt, theils noch unbekannt sind, und seine Aufmerksamkeit besonders auf die Zusammensetzung des in Salzsäure unlöslichen Theils gerichtet, der unter dem Namen Schreibersit bekannt ist. (Pogg. Ann C, 245.) Das Material erhielt der Verf. theils von Herrn Burkart, welcher es meist selbst in Mexico gesammelt, theils von Herrn Dr. Krantz, so dass über richtige Angabe des Fundorts kein Zweifel herrscht.

Die Methode der Analyse war folgende: Behandlung mit verdünnter Salzsäure in mässiger Wärme, Leiten des dabei entweichenden Gases durch eine Kupfervitriollösung, um Schwefelwasserstoff zu binden, Oxydation der salzsauren Lösung mit chlorsaurem Kali, Fällen des Eisens als bernsteinsaures Oxyd, Glühen des letztern mit Kali-Natron und Untersuchung des wässrigen Auszugs auf Phosphorsäure. Nickel- und Kobaltoxydul wurden durch Kali und Blausäure geschieden. Den in Salzsäure unlöslichen Theil behandelte man mit dem Magnet und was dieser auszog mit Königswasser, dampfte die Lösung ein, glühte den Rückstand mit kohlensaurem Natron, und bestimmte in dem wässrigen Auszug die Phosphorsäure und aus der Lösung des Rückstandes in Salzsäure Eisenoxyd und Nickel-

oxydul, indem man beide durch kohlensauren Baryt von einander schied. Was der Magnet nicht zog, bestand aus einem schwarzen glanzlosen Pulver, welches meist Kohle nebst etwas Eisen und hier und da die etwa vorhandenen Beimengungen enthielt.

1. *Meteoreisen aus der Misteca im Staate Oojaca.*

Dieses von Burkart beschriebene (Leonhard und Bronn neues Jahrb. 1856. Heft 3. p. 257.) Meteoreisen hat nach des Verf. Versuchen ein spec. Gewicht=7,58, ist passiv und hatte folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

Eisen	86,857		
Nickel	9,917		
Kobalt	0,745		
Phosphor	0,070		
Schwefel	0,553		
Unlösliches	0,975 bestehend in	0,524 Kohle und Eisen	
		0,451 Sehreibersit=	0,053 P
			0,132 Ni
			0,265 Fe
	99,117		

Berechnet man den Schwefelgehalt auf Fe, so erhält man 1,494 p. C. Fe und demnach nur 85,916 p. C. Eisen.

2. *Meteoreisen von Ocatitlan.*

Von Dr. Krantz (Verhandl. d. naturf. Vereins der preuss. Rheinlande etc. XLVII) beschrieben, besitzt eine starke Oxydrinde, in deren Rissen sich Tropfen von Eisenchlorid und hier und da grünlich gelbe Pünktchen finden, ausserdem viel gelblich graue Blättchen des Phosphornikkeleisens, biegsam und selbst spaltbar. Die letztern sind auch in dem nicht oxydirten Kern des Aërolithen reichlich vorhanden, welcher nach Abzug des eingemengten Schwefeleisens folgende Zusammensetzung in 100 Th. hat:

Eisen	85,49		
Nickel	8,17		
Kobalt	0,56		
Kupfer, Magnesia, Phosphor	Spuren		
Unlösliches	5,00 bestehend in	0,07 Kohle mit etwas Eisen	
		4,93 Schreibersit=	0,17 P
			0,46 Ni
			4,22 Fe

Der magnetische Antheil des in Salzsäure Unlöslichen bestand in grössern Blättchen, die bei stärkerer Digestion zu kleinen Schuppen zerfielen und so verhielten

sich die Blättchen aus den meisten der untersuchten Aërolithen. Sie behalten beim Glühen an der Luft ihren Glanz und werden nur ein wenig dunkler gefärbt. Ihr spec. Gewicht betrug etwas über 7,0 und sie zeigten die meiste Uebereinstimmung mit dem Schreibersit, wie ihn Lawr. Smith (s. dies. Journ. LXVI, 424.) beschrieben. Rücksichtlich der behaupteten Unlöslichkeit des Phosphornickeleisens in Salzsäure ist der Verf. nicht ganz Smith's Ansicht, denn er fand, dass dasselbe zwar in verdünnter Salzsäure unlöslich sei, aber in concentrirter kochender bedeutend löslich und dieses erklärt er daher, dass nicht alles Phosphornickeleisen dieselbe Zusammensetzung wie der Schreibersit Smith's hat, wie aus der spätern Uebersicht sich ergeben wird.

Die Annahme Burkart's (a. a. O.) über die wahrscheinliche Identität des Meteoreisens von Ocatitlan mit dem von Xiquipilco lässt sich trotz der äussern Aehnlichkeit wegen der starken Abweichungen in der Analyse (s. dies. Journ. LXIII, 317 und LXIX, 309.) nicht rechtfertigen, auch fehlen darin die weisslichen und gelblichen Mineralien, die Böcking, und die olivinähnlichen blauen und rothen Mineralien, die Uricoechea im Eisen von Xiquipilco fanden.

3. *Meteoreisen von Cosby-Creek, Grfsch. Cocke in Tenessee.*

Dieses schon früher (s. dies. Journ. LX, 62) analysirte Eisen hatte ein spec. Gewicht = 7,257, war frei von Schwefel und sein in Salzsäure unlöslicher Rückstand reich an metallisch glänzenden gelblichen Schuppen, die vom Magnet gezogen wurden und ein spec. Gewicht von 6,99 besassen.

Die Zusammensetzung des Meteoreisens in 100 Th. war:

Eisen	90,096		
Nickel	6,521		
Kobalt	0,332		
Phosphor	0,021		
Unlösliches	2,075	bestehend in	0,175 Kohle 1,802 Eisen 0,183 Nickel 0,068 Phosphor

4. *Meteoreisen von Zacatecas.*

Dem Anschein nach hält Burkart dieses Eisen möglicher Weise für gleich mit dem von Manross (s. dies. Journ. LVI, 185.) analysirten. Der Verf. hat dasselbe schon früher analysirt (Pogg. Ann. LXXVIII, 406.) und dieses Mal seine Aufmerksamkeit besonders auf die Anwesenheit des Olivins gerichtet. Indessen obwohl sich bei der mikroskopischen Gleichartigkeit des in Salzsäure Unlöslichen und der Anwesenheit von einer Spur Magnesia in der Lösung die Zersetzung etwa vorhandenen Olivins annehmen liesse, so fehlte doch die Kieselsäure gänzlich und ausserdem waren die Mengen sehr abweichend von denen Manross'. Es bestand nämlich das Eisen von Zacatecas in 100 Th. aus

Eisen	85,42
Nickel	9,73
Kobalt	0,44
Phosphornickeleisen	1,05
	96,64

5. *Meteoreisen von Arva.*

Dieses von Patera und Löwe (s. dies. Journ. XLVI, 183.) untersuchte Eisen besteht nach dem Verf. in 100 Th. aus

Eisen	74,176	
Nickel	4,145	
Kobalt	0,213	
Schwefel	15,359	
Phosphor	0,198	
Unlösliches	5,906	bestehend in { 3,006 Eisen, 0,594 Nickel, 0,236 Phosphor, 0,900 Kohle, 1,170 Graphit }
Chrom	Spuren	
	99,997	

nach Abzug des Schwefeleisens im Betrag von 15,359 S + 26,152 Fe = 41,511 F́e

Eisen	82,112	
Nickel	7,106	
Kobalt	0,364	
Phosphor	0,338	
Kohle	1,537	
Graphit	2,000	
Phosphornickeleisen	6,557	bestehend in { 5,138 Fe, 1,015 Ni, 0,403 P }
	100,014	

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand war ein schwarzes glanzloses mit gelblich grauen glänzenden Schuppen und grauen glänzenden Blättchen, auch einzelnen erdigen weissen nicht zu ermittelnden Pünktchen untermischtes Pulver. Der Magnet zog die beiden zuerst erwähnten Bestandtheile und hinterliess ein schwarzes glanzloses Pulver, welches erhitzt schnell verglimmte und eine Spur Eisenoxyd nebst erdigen Theilen hinterliess. Das vom Magnet Gezogene bestand aus Phosphornickeleisen und chromhaltigem Graphit.

Ein Blick auf die Resultate der bisher angeführten Analysen lehrt, dass auch die in Rede stehenden Specimina von Meteoreisen wie die meisten andern in dem in Salzsäure löslichen Antheil ein kohlehaltiges Nickeleisen enthalten, in welchem auf 1 Atom Nickel 8—10 Atome Eisen kommen. Dagegen scheint, wie oben erwähnt, die Zusammensetzung des in Salzsäure unlöslichen Antheils, abgesehen von den unbedeutenden Mengen an Kohle, Chrom, Zinn etc., nicht immer die von Smith dem sogenannten Schreibersit ertheilte zu sein, nämlich Fe_4Ni_2P, sondern schwankend. Obwohl die Verbindung von Phosphor, Eisen und Nickel stets magnetisch ist, wenn sie auch aus den verschiedensten Sorten Meteoreisen ausgezogen ist, so zeigt sie doch schon äusserlich ein verschiedenes Verhalten; sie ist nicht immer gelb oder gelblich grün, sondern grün (Eisen von Misteca und Ocatitlan), grau (im Braunauer Eisen), gelbbraun (im Eisen von Cosby Creek), in dünnen Lamellen heller, in stärkeren Schuppen mehr in's Braune neigend. Sie bildet bald blättrige elastische Massen (im Eisen von Ocatitlan und Arva), bald Schuppen (Cosby Creek), bald pulverige kaum krystallinische Parthien (im Eisen von Zacatecas). Vor dem Löthrohr auf Kohle verhalten sich die verschiedenen Sorten gleich, sie schmelzen zu einer magnetischen Kugel mit den bekannten Reactionen auf Phosphor, Nickel und Eisen. Gegen Säuren ist ihr Verhalten ebenfalls dasselbe. In concentrirter Salzsäure wird stets ein mehr oder weniger grosser Antheil der Verbindung zersetzt und der Verf. meint, dass die in der salzsauren Eisenlösung meistens vorhandene

Phosphorsäure nur von einer theilweisen Zersetznng des Phosphoreisennickels herrühre.

Berechnet man die oben bei den einzelnen Meteoriten angeführte Zusammensetzung des Phosphornickeleisens auf 100 Th., so ergiebt sich folgende Uebersicht, unter welcher die Atome jeder einzelnen Verbindung angemerkt sind, nebst der berechneten procentigen Zusammensetzung. Wir entnehmen die Zahlen der Abhandlung des Verf., obwohl sie nicht genau mit den Atomzahlen für Fe = 28, P = 32, Ni = 29,5 stimmen, da der Verf. selbst nicht angiebt, welche Atom-Gewichte er seiner Berechnung zu Grunde gelegt hat:

	Cosby-Creek		Misteca		Ocatitlan Cocke		Conaty		Arva	
P		3,33		11,61		3,54		3,34		6,14
Ni		8,88		29,95		10,14		8,94		15,47
Fe		87,77		58,36		86,32		87,72		78,36
	Atome		At.		At.		At.		At.	
P	1	3,23	1	10,77	1	3,23	1	3,23	1	5,74
Ni	3	9,25	3	30,86	3	9,25	3	9,25	3	16,45
Fe	30	87,61	6	58,37	30	87,61	30	87,61	15	77,81

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dass von den untersuchten in Salzsäure unlöslichen Antheilen kein einziger nach der Formel Smiths PNi_2Fe_4 zusammengesetzt war und doch im Aeussern Aehnlichkeit mit einander hatten. Vielleicht ist gerade nur die Verbindung PNi_2Fe_4 in Salzsäure völlig unlöslich und die andern Eisennickel-Phosphüre sind es nicht.

VIII.

Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd.

Die bekannte Abscheidung der Phosphorsäure aus einer weinsauren ammoniakalischen Lösung bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd muss nach W. Mayer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 165.) mit besonderer Vorsicht geschehen. Denn wenn nicht ein sehr grosser Ue-

berschuss von Ammoniaksalzen vorhanden ist, schlägt sich nebst dem Phosphat auch basisch weinsaure Magnesia nieder, welche durch Auswaschen mit Ammoniak nicht zu entfernen ist. Die Umstände, unter denen dies vermieden werden kann, hat der Verf. ermittelt und dabei zugleich die Eigenschaften und Zusammensetzung der basisch weinsauren Magnesia studirt.

Die leicht in Wasser löslichen Salze der Weinsäure mit Magnesia und Alkalien, in denen je 1 Aequivalent der beiden Basen enthalten ist, werden in nicht zu verdünnter Lösung durch Ammoniak gefällt, indem sich das mehr erwähnte basische Salz ausscheidet, dessen Schwerlöslichkeit die Zersetzung augenscheinlich veranlasst:

$$4.(\dot{Mg},\dot{N}H_4,C_8H_4O_{10}) \text{ und } 2\dot{N}H_4 = 3(\dot{N}H_4,C_8H_4O_{10})$$
$$\text{und } 2\dot{Mg}_4C_8H_4O_{10}.$$

Bereitet man sich Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia, Weinsäure und Chlorammonium, von denen jede in gleichen Volumtheilen gleiche Aequivalente enthält und vermischt:

Vol. d. Lösungen v. und so ergiebt sich folgendes Resultat:

Mg salz	Weinsäure	Ammonium-salz	Aetz-ammoniak	
2	1	0	bis zur Neutralität	Die Flüssigkeit klar warm oder kalt.
2	1	0	im Ueberschuss	Niederschlag augenblicklich, sich rasch vermehrend.
2	2	0	ebenso	
2	1—2	2	ein Ueberschuss	Niederschlag kalt langsam, schnell beim Erwärmen.
1	1	2	+ Zusatz	Niederschlag, auch wenn noch das gleiche oder doppelte Volum Wasser zugesetzt wird.
1	1	3	„	Niederschlag, auch wenn ein gleiches Volum, nicht mehr, wenn ein doppeltes Volum Wasser zugesetzt wird.
1	1	8—12	„	Niederschlag in der Kälte erst nach langer Zeit, bei Zusatz eines gleichen Volums $\dot{H}$ nicht mehr.

Um die Ausscheidung des basisch weinsauren Salzes zu verhüten, geht man am sichersten, eine Lösung von 4 Grm. $\dot{Mg}\dddot{S}$, 11 Grm Salmiak und 10 Grm. Weinsäure in 1000 C. C. Wasser zu der Phosphorsäurebestimmung anzuwenden.

Die Analyse des basischen Magnesiasalzes führte zu der Formel:

$$\dot{M}g_4C_8H_4O_{10} + 4\dot{H}$$

	1.	2. a.	2. b.	3.	Berechnet
C	—	18,28	—	—	19,23
H	—	3,69	—	—	3,20
$\dot{M}g$	31,99	32,58	32,26	32,46	32,68

Anm. No. 1 dargestellt aus Lösung von 1 Aeq. $\bar{T}$ und 2 Aeq. $\dot{M}g\dddot{S}$; No. 2 aus 1 $\bar{T}$, 1 $\dot{M}g$, 2 NH_4Cl; No. 3 aus $(\dot{M}g, \dot{N}a)\bar{T}$, sämmtlich durch Zusatz von Ammoniak.

Dieses Magnesiasalz ist ein farbloses sandiges Krystallpulver, welches sich an geritzten Stellen des Glases wie das Ammoniak-Magnesia-Phosphat ansetzt. Es löst sich in 4100 Th. reinem oder ammoniakhaltigem Wasser, verliert über 100° Wasser, schmilzt nicht beim Glühen und brennt sich unschwer weiss.

IX.

Methode der Analyse von Pflanzenaschen.

Von

R. Arendt und Dr. **W. Knop.**

(Aus dem chemischen Centralblatt No. 13 von den Verf. mitgetheilt.)

Es sind bereits eine grössere Anzahl von Methoden der Aschenanalysen neben einander im Gebrauche, und falls die Ausführung von solchen Analysen nicht häufig wiederkehrt, möchte es in der That überflüssig sein, die vorhandenen Methoden noch um eine zu vermehren.

Anders ist es aber, wenn es sich nicht mehr blos um die Kenntniss der Zusammensetzung einzelner Aschen handelt, sondern um das Verfolgen der Aschenbestandtheile durch alle Lebensperioden der Pflanzen. Untersuchnngen

der Art, die uns für diesen Sommer vorliegen, fordern eine sehr grosse Anzahl von Analysen, und insofern dürfte es denn auch wohl sich rechtfertigen, wenn wir hiermit den Gang beschreiben, den wir dabei einschlagen. Wir glauben, dass derselbe schneller zum Ziele führt, als manche andere Methoden, und dass er deshalb für solche Arbeiten geeignet ist, bei welchen Aschenanalysen in sehr grosser Anzahl angestellt werden müssen.

Was zunächst die Bereitung der Asche betrifft, so sind auch hierüber von uns zur Bestimmung des möglichen Verlustes von anorganischen Bestandtheilen Versuche angestellt worden, und wir gedenken diesem Punkte eine besondere Mittheilung zu widmen, sobald die betreffenden Untersuchungen vollständig abgeschlossen sein werden. Gegenwärtig setzen wir voraus, dass eine kohlehaltige Asche vorliegt, welche frei von allen noch nicht vollständig zerstörten organischen Verbindungen sein und bei der Behandlung mit Säuren eine farblose (oder höchstens durch Eisen gefärbte) Lösung geben muss. Die Verschiedenheiten der Aschen verschiedener Pflanzen beruhen in ihrer quantitativen Zusammensetzung, doch ist es unnöthig, hierauf eine Classification zu gründen, da sie alle von vorn herein bei der Analyse auf gleiche Weise behandelt werden können, mit Ausnahme derer, welche durch Säuren nicht vollständig aufschliessbar sein sollten. Letztere werden hier unberücksichtigt bleiben, da das Wesentliche im Gange ihrer Analyse durch die vorzuschlagenden Modificationen nicht berührt wird.

Stehen mehrere Grammen der zu untersuchenden Asche zur Verfügung, so trockne man bei **100—110°** und wäge zwei ungleiche Portionen ab. In der kleineren bestimme man mittels verdünnter Salpetersäure auf bekannte Weise Kohlensäure und Chlor und benutze die grössere Portion zur Bestimmung der anderen Bestandtheile. Man übergiesst in einer Porcellanschale mit verdünnter Salzsäure, wobei man wenn grössere Mengen Kohlensäure vorhanden sind, mit einem Trichter überdeckt, und dampft zur Trockne, was wenigstens zuletzt im Wasserbade geschehen muss, um jedes Verbrennen einzelner Kohlentheilchen durch zu

starke Erhitzung zu vermeiden. Die eingetrocknete Masse befeuchtet man mit einigen Tropfen Salzsäure und zieht durch mehrmaliges Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser aus.

Den unlöslichen Rückstand sammelt man auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter und bestimmt nach abermaligem Trocknen das Gesammtgewicht von Kieselsäure, Kohle und Sand. Zur Trennung derselben bedient man sich des von Fresenius (Lehrb. d. quantitativen Analyse S. 510) angegebenen Verfahrens: Man fegt mittels einer Federfahne so genau als möglich die kohlige Masse in eine Porcellanschale und kocht mit verdünnter Kalilauge unter Ersatz des verdunsteten Wassers etwa ½ Stunde lang. Die Kieselsäure löst sich vollständig, und wenn man durch dasselbe Filter abermals filtrirt, so behält man nur Kohle und Sand zurück, welche man trocknet und wägt. Die Differenz zwischen beiden Wägungen berechnet man als Kieselsäure, die man übrigens auf bekannte Weise im Filtrate auch direct bestimmen kann, wenn man kieselsäurefreie Kali- (oder Natron-) lauge angewendet hatte. Durch Glühen des getrockneten Filters bestimmt man den Sand, aus der Differenz die Kohle.

Hat man hingegen nur eine geringe Menge (1 Grm. oder weniger) Asche, so muss man die bis jetzt beschriebene Bestimmung mit einer und derselben Portion ausführen.

Man bestimmt mittels verdünnter Salpetersäure die Kohlensäure und filtrirt durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter. Im Filtrate bestimmt man durch Silberlösung das Chlor und fällt das überschüssige Silber durch Salzsäure. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit vereinigt man mit dem kohligen Rückstande, den man noch feucht in eine Porcellanschale spritzt. Dies gelingt sehr leicht, wenn man das Filter vorsichtig auf einer Glasplatte ausbreitet. Jetzt dampft man, zuletzt im Wasserbade, Alles zur Trockne und behandelt die eingetrocknete Salzmasse genau so, wie oben für den ersten Fall beschrieben; man filtrirt durch dasselbe Filter, von dem man den kohligen Rückstand abgespritzt hatte. Kohle, Sand und Kieselsäure

werden wie oben bestimmt. Sind alle diese Operationen mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt, so erhält man gute Resultate.

In der auf diese Weise erhaltenen klaren Flüssigkeit sind nun noch Eisen (Mangan), Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Talkerde und Alkalien zu bestimmen.

Man sättigt das saure Filtrat mit Ammoniak und setzt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu. Der Niederschlag, der sich beim Erwärmen vollständig abscheidet, ist phosphorsaures Eisenoxyd. Man filtrirt denselben ab, trocknet, glüht und wägt. Dann löst man im Tiegel in wenig Salzsäure, reducirt das Eisenoxyd durch einige Tropfen Uranchlorür, spritzt vollständig in ein kleines Becherglas, setzt etwas essigsaures Uranoxyd zu, fällt durch Ammoniak und behandelt mit Essigsäure ganz nach der in diesem Journal Bd. LXIX, 401 beschriebenen Methode. Der Niederschlag ist $2\ U_2O_3, PO_5$. Man glüht und bestimmt die Phosphorsäure. Die Differenz giebt das Eisen. Man findet zwar an vielen Orten angegeben, dass der Niederschlag des phosphorsauren Eisens die Formel Fe_2O_3, PO_5 habe, welche 47 p. C. PO_5 verlangt. Doch hat sich gezeigt, dass die Zusammensetzung je nach der verhältnissmässigen Menge beider Körper schwanken kann. So fand man, namentlich in allen den Fällen, wo Phosphorsäure im Ueberschusse war, in dem Niederschlage bis zu 57 p. C. PO_5, welches der Formel $2\ Fe_2O_3, 3\ PO_5$ entsprechen würde. Es ist daher zu empfehlen, bei genauen Analysen stets die in dem Niederschlage enthaltene Phosphorsäure direct zu bestimmen.

(Da die Methode der Phosphorsäurebestimmung mittels Uran auch bei Gegenwart von Eisen anwendbar ist, so könnte man bei Pflanzenaschen in dem salzsauren Filtrate, welches nach Abscheidung von Kieselsänre, Kohle und Sand erhalten wird, auch gleich die ganze Menge der Phosphorsäure nach Reduction des Eisens durch Uranchlorür als phosphorsaures Uranoxyd aus essigsaurer Lösung bestimmen (dies. Journal Bd. LXX, 385); indess möchte der vorgeschlagene Wege gerade bei Aschen wohl sicherer und bequemer sein, da die Menge des Eisens in den bei

Weitem meisten Fällen höchst gering ist, und eine Trennung grösserer Quantitäten Uran von wenig Eisen ihre Schwierigkeiten hat. Obgleich man daher bei Anwendung des empfohlenen Verfahrens die Phosphorsäure in zwei Portionen zu bestimmen hat, so wird doch die Bestimmung der anderen Bestandtheile und hiermit die ganze Analyse einfacher und zuverlässiger.)

In dem essigsauren Filtrate vom phosphorsauren Eisen kann nun in seltenen Fällen noch überschüssiges Eisen und wohl auch Mangan enthalten sein. Ist dies der Fall, so ist dasselbe frei von Phosphorsäure. Man fällt beide, die als Oxyd vorhanden sein müssen, mit Ammoniak und filtrirt schnell, sobald der Niederschlag sich etwas gesetzt hat, damit keine Verunreinigung mit kohlensaurem Kalke statt findet. Das Filtrat hiervon säuert man mit Essigsäure an.

Zur Bestimmung der noch übrigen Bestandtheile verdünnt man die essigsaure Flüssigkeit auf 200 C. C., zu welchem Zwecke man dieselbe gleich in den Maaskolben filtrirt. Hiervon hebt man mittels einer Pipette zweimal je 50 C. C. heraus. In der ersten Portion bestimmt man die *Phosphorsäure* mittels essigsauren Uranoxyds, in der zweiten die *Schwefelsäure* mittels Chlorbaryum. In den noch übrigen 100 C. C. fällt man den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und die Talkerde nach Zusatz von etwas phosphorsaurem Ammoniak durch Ammoniak.

In dem Filtrate sind noch die Alkalien zu bestimmen. Man kocht in einer Porcellanschale, bis alles freie Ammoniak entwichen ist, säuert schwach mit Essigsäure an, entfernt die Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd und filtrirt das Uranoxyd durch Ammoniak. Die Flüssigkeit dunstet man zur Trockne und glüht. Hat man das ammoniakalische Filtrat, welches man nach der Fällung der Talkerde erhalten, lange genug gekocht, so dass wirklich alles freie Ammoniak und somit auch alle etwa darin enthaltene Kohlensäure verjagt ist, so bekommt man die Alkalien frei von jeder Spur Uran; im anderen Falle könnten dieselben nach dem Glühen leicht einen schwachen gelblichen Anflug zeigen.

Man muss die Alkalien in schwefelsaure verwandeln, da sie bereits die in der Asche vorhandene Schwefelsäure enthalten. Man glüht und wägt, löst in Wasser und bestimmt die Schwefelsäure durch Baryt, und kann nun den Gehalt an Kali und Natron berechnen. Da beide Bestimmungen sehr scharf ausgeführt werden können, so wird man wohl in den meisten Fällen von einer Trennung der Alkalien absehen können. Man kann dieselbe immer noch ausführen, wenn man zur Fällung der Schwefelsäure essigsauren Baryt anwendet, durch Glühen den eingetrockneten Rückstand in kohlensaure Salze verwandelt und übrigens verfährt, wie bereits bekannt.

Möckern im März 1857.

X.

Ueber Eigenschaften einiger Uransalze.

Von

R. Arendt und Dr. **W. Knop.**

(Aus dem chem. Centralblatt No. 11 von den Verf. mitgetheilt.)

Bei weiterer Ausarbeitung der Phosphorsäurebestimmung durch Uransalze, deren Ergebnisse wir im Vorhergehenden mitgetheilt haben, waren wir gezwungen, die Eigenschaften einiger Uranverbindungen näher zu untersuchen, da über diese Salze bis jetzt überhaupt noch wenig gearbeitet ist.

Das Material, von dem man bei Darstellung von Uranverbindungen ausgeht, wird wohl immer die Pechblende sein, und es steht, seitdem Patera sich um die Verarbeitung derselben so verdient gemacht hat, in Aussicht, dass rohes Uranoxyd enthaltendes Material in Zukunft zugänglicher sein werde, als es jetzt der Fall ist. Behufs der Anwendung des Urans als Reagens wäre es vom grössten Nutzen, eine Methode anzuwenden, bei der fixes Alkali

vermieden oder wenigstens sogleich bei der Fabrikation im Grossen wieder beseitigt würde. Das kohlensaure Uranoxydammoniak ist die zweckmässigste Verbindung, von der man bei Darstellungen anderer Salze ausgeht.

Aus kohlensaurem Uranoxyd-Kali oder Natron ist der Alkaligehalt nur dadurch zu entfernen, dass man dieses mindestens dreimal in Salzsäure löst und durch Ammoniak fällt, wobei man am besten thut, den gefällten Niederschlag, sobald die Mutterlauge abgesetzt ist, auf eine Unterlage von Fliesspapier zu bringen und ihn darauf im Trockenschranke eintrocknen zu lassen, ihn dann zu zerreiben und nun erst auszuwaschen. Anderenfalls gestattet das bedeutende Volumen, das er hat, ein vollständiges Auswaschen nicht.

Jedes Uranoxyd, das man aus Pechblende im Grossen dargestellt hat, enthält Eisen. Man wendet zur Trennung davon kohlensaures Ammoniak an, welches das Uranoxyd löst, das Eisen ungelöst zurück lässt. Diese Trennung hat man auch bei quantitativen Analysen angewandt, es ist aber von H. Rose (Handbuch der analyt. Chemie Bd. II. S. 185) schon angegeben, dass diese Trennung leicht misslingen kann.

Wir haben zur Trennung des Eisens vom Uran ein anderes Verfahren angewandt, das sich auf das Verhalten des Uranoxyds zu Ammoniaksalzen gründet.

Fällt man nämlich aus einer Flüssigkeit, die viel Salmiak oder essigsaures Ammoniak enthält, mittels Ammoniak etwas Uranoxyd und kocht nur einige Zeit, so treibt das Uranoxyd Ammoniak aus und löst sich wieder ganz vollständig.

Wenn man daher eisenhaltiges Uranoxyd in einer Lösung hat, diese mit Ammoniak versetzt, bis alles Uran und Eisen gefällt ist, den Niederschlag darauf in Essigsäure löst, dann wieder etwas kohlensaures Ammoniak hinzufügt, bis so eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt und darauf lange genug kocht, so fällt das Eisen heraus. Die so erhaltene Uranlösung ist vollkommen eisenfrei. Ist Thonerde zugegen, so fällt auch diese mit dem Eisen heraus.

Dasselbe Verfahren gab uns auch bei quantitativen Arbeiten die besten Resultate, nur musste man dabei den Eisenniederschlag nachträglich mit etwas kohlensaurem Ammoniak, ohne Anwendung von Wärme, ausziehen, denn das Eisen fällt mit einem geringen Gehalte an Uran. Die Trennung des Eisens vom Uran mittels essigsauren Ammoniaks ist also so beschaffen, dass bei der ersten Operation das Uran in der Lösung frei von Eisen, umgekehrt aber das Eisen nicht frei von Uran erhalten wird, was man nur durch eine zweite Operation erreicht.

Aus der Lösung von Uran, die man erst neutralisirt, dann mit bernsteinsaurem Ammoniak und endlich mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak versetzt hat, fällt der grössere Theil des Eisens als bernsteinsaures Eisenoxyd heraus, während das bernsteinsaure Uranoxyd in Lösung bleibt. Hierbei aber bleibt auch eine grosse Menge Eisen in Lösung, die beim Eindunsten der ammoniakalischen Lösung sich uranhaltig ausscheidet. Einerseits bleibt das Eisen in Lösung beim Uran, andererseits das Uran beim Eisen, und man erreicht also keine gute Trennung auf diesem Wege.

Uranchlorid, erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Uranoxydammoniak oder dem durch Fällen mit Aetzammoniak erhaltenen Niederschlage, wird durch Schwefelwasserstoff nur äusserst schwierig zu Chlorür reducirt und vollständig geschieht dieses wohl kaum. Zink reducirt es schnell, Eisen und Zinn dann, wenn man sie zum positiven Pole eines galvanischen Elementes macht, was man leicht durch wenige Tropfen hinzugefügten Platinchlorids erreicht.

Mittels Zinn in ganz stark salzsaurer Lösung geht die Reduction sogleich vor sich, aber das gelöste Zinn ist sehr schwer aus der Lösung wieder zu entfernen, weil das Einfach-Schwefelzinn in der Menge Salzsäure, die durch den angewandten Schwefelwasserstoff frei gemacht wird, zu leicht löslich ist. Wollte man durch eine sehr bedeutende Verdünnung mit Wasser die Wirkung der Säure aufheben, so läuft man Gefahr, Uran als Schwefeluran mit auszufällen. Zur Darstellung von Uranchlorür und Uranoxydulsalzen eignet sich deshalb keines der angegebenen Mittel.

Die Methode, nach der Peligot zuerst das reine Uranchlorür in der schönen Form grüner Krystalle erhielt, ist zu umständlich, wenn es sich um oft wiederkehrendes Darstellen handelt. Wir haben deshalb eine neue Methode ausgedacht, um Uranchlorür bequem und in jeder beliebigen Menge schnell zu erhalten; daraus können die übrigen Oxydulsalze bereitet werden. Das Verfahren ist folgendes:

Quantitäten von etwa $^1/_4$ Pfund kohlensauren Uranoxydammoniaks löst man in doppelt so viel conc. Salzsäure, als zur Lösung an und für sich erforderlich ist; man kann die Säure mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnen. Man fügt 4—6 Tropfen einer starken Platinchloridlösung dazu und wirft feine Kupferdrehspäne im Ueberschusse in die Mischung. Man erhitzt nun und lässt kaum eine Viertelstunde lang sieden. Die Flüssigkeit nimmt sehr schnell eine satt grüne Farbe an, und sehr bald ist das Chlorid in Chlorür verwandelt.

Bei diesem Verfahren hatten wir im Auge ein Mittel zu gewinnen, das 1) die Vollendung der Reaction sogleich anzeigt und 2) die Abscheidung des reducirenden Körpers gestattet. Beides leistet das Kupferchlorür, das sich hierbei erzeugt, da es in Wasser sehr schwer löslich ist.

Man lässt deshalb die grüne Flüssigkeit sieden, bis einige Tropfen derselben, die man in Wasser giesst, dasselbe sogleich mit dem weissen Krystallpulver von Kupferchlorür erfüllen. Dann verdünnt man die grüne Lösung selbst und lässt sie vollständig erkalten, wodurch sich das Kupferchlorür bis auf eine verhältnissmässig kleine Menge schon ausscheidet, und leitet nun Schwefelwasserstoff in die verdünnte Lösung, bis alles Kupfer ausgefällt ist und die Flüssigkeit ausdauernd nach Schwefelwasserstoff riecht. Wie man sieht, hat man hierbei nur die Menge Kupfer auszufällen, die in der Flüssigkeit als Kupferchlorür gelöst bleibt, während man bei anderen Metallen, wie z. B. wenn man Zinn zur Reduction angewandt hätte, die ganze Menge des von der Salzsäure gelösten Metalls ausfällen müsste; auch fällt hierbei ein nicht unbedeutender Theil der Salzsäure mit aus der Lösung.

In diesem Zustande giesst man sie in eine Porcellanschale und kocht sie bei lebhaftem Feuer ein. Es scheidet sich Anfangs bisweilen etwas Uranoxydul und Schwefeluran aus, doch löst es sich gegen Ende meist wieder. Viel Salmiak enthaltende Lösungen lassen nicht so leicht diesen Niederschlag fallen, den man übrigens schliesslich durch etwas conc. Salzsäure für sich lösen kann, wenn er sich in der Schale festgesetzt hat. Der Schwefelwasserstoff entweicht sehr schwer, man muss eine von der angegebenen Menge Uranoxyd bereitete Lösung bis auf circa 400 C. C. einkochen, bevor derselbe entwichen ist, und, falls die Chlorürlösung unmittelbar gebraucht werden soll, viel Salmiak zu derselben hinzugefügt haben.

Eigenschaften der Uranchlorürlösung. Die so bereitete Lösung enthält Salmiak, der zur Darstellung der Salze nicht weiter hinderlich ist, da man durch Ammoniak nöthigenfalls das Oxydul aus der Lösung fällen und wieder lösen kann. Giesst man sie tropfenweise in vorher schon zum völligen Sieden gebrachtes Wasser, so fällt schwarzes Uranoxydul nieder und die Säure geht frei in Lösung. Die Zersetzung ist ganz vollständig und das Wasser über dem Niederschlage ganz farblos.

Dieses Verfahren kann vielleicht zur Trennung des Urans von manchen anderen Metallen benutzt werden.

Die Uranchlorürlösung ist ein vortreffliches Reductionsmittel und verdient als solches in der Analyse angewandt zu werden. Sie hält sich, wenn sie frei von Eisen ist, an der Luft unverändert, wenigstens haben wir in Flaschen, in denen der Boden kaum noch von der Lösung bedeckt war, im Verlaufe von 1—2 Monaten keine Aenderung der grünen Farbe in die gelbe des Chlorids beobachtet. Enthält das Uran Eisen, so oxydirt sich dieses und wird vom Uranchlorür wieder reducirt, bis beide in Chloride umgewandelt sind. In Eisenoxydlösungen wird das Eisenoxyd durch Uranchlorür bei gewöhnlicher Temperatur zu Eisenoxydulsalz reducirt. Bei Siedehitze geschieht diese Reduction momentan.

Will man behufs irgend eines analytischen Zweckes in Lösungen Eisenoxyd zu Oxydul reduciren, so hat man

im Uranoxyd das beste Mittel, das wir kennen, denn die Vollendung der Reaction ist sogleich daran kenntlich, dass die rothe Farbe der Eisenlösung schwindet und mit eintretendem Ueberschusse von Uranchlorür durch eine grüne vertreten wird. Dazu kommt noch, dass man diese Reaction noch anderweitig sehr scharf erkennbar machen kann. Fügt man zur Eisenlösung einen Tropfen Rhodankaliumlösung, so bleibt die dadurch entstandene tiefrothe Färbung, bis der Tropfen der Uranchlorürlösung hineinfällt, der den letzten Rest von Eisenoxyd reducirt, und umgekehrt tritt die Röthe auch von Neuem hervor, sobald man einen Tropfen Eisenchloridlösung wieder dazufügt. Die Uranchlorürlösung erhält aber auch das Eisen auf der Oxydulstufe, so lange nur die Lösung noch grünlich ist. Man kann deshalb in einer Eisenchloridlösung, wenn man sie mit soviel Uranchlorür versetzt, dass sie deutlich grün ist, das Eisenchlorid so vollständig zu an der Luft längere Zeit ausdauerndem Eisenchlorür reduciren, dass man durch kohlensaures Ammoniak keinen Niederschlag von Eisen mehr erhält, das kohlensaure Ammoniak löst nun kohlensaures Eisenoxydul und Uranoxydul, und wenn man von letzterem nur so viel hinzugesetzt hat, dass die Lösung deutlich grün ist, so kann man auf diese Weise das Eisen von Körpern, die in kohlensaurem Alkali unlöslich sind, trennen, ohne gezwungen zu sein, den Luftzutritt abzuschliessen.

Man hat sehr oft bei Analysen Eisenoxydul neben Eisenoxyd zu bestimmen. Dies kann wahrscheinlich durch Uranchlorürlösung geschehen. Das Uran selbst bestimmt man am genauesten als phosphorsaures Uranoxyd, das Glühhitze verträgt, ohne im Mindesten zu Oxydoxydul reducirt zu werden.

Wir werden in der nächsten Zeit auf die hier angegebenen Eigenschafteu zurückkommen, indem wir weitere Erfahrungen hinsichtlich der früher beschriebenen Phosphorsäurebestimmung mittheilen.

Möckern im März 1857.

XI.
Ueber Aluminiumlegirungen

veröffentlicht H. Debray (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 19) pag. 925) Folgendes:

Das Aluminium schmilzt mit den meisten Metallen unter Wärme- und Lichtentwicklung zusammen. Es giebt vollkommen homogene Legirungen, von welchen mehrere sehr brauchbar sind, z. B. eine Legirung von 10 Theilen Aluminium und 90 Th. Kupfer, welche härter ist als gewöhnliche Bronze*) und sich in der Wärme leichter bearbeiten lässt, als das beste weiche Eisen.

Nimmt in einer Legirung der Gehalt an Aluminium zu, so steigt damit die Härte und bei einem gewissen Grade, der z. B. bei Gold und Kupfer bald erreicht ist, werden sie brüchig. Diese Metalle verlieren dabei ihre Farbe und werden bald völlig ungefärbt. Man begreift dies leicht, wenn man an die ausserordentliche Volumenverschiedenheit gleicher Gewichte beider Metalle denkt.

Durch Zusatz fremder Metalle zum Aluminium ändern sich seine Eigenschaften. Kleine Mengen von Zink, Zinn, Gold, Silber, Platin machen das Aluminium glänzender, etwas härter und verändern seine Dehnbarkeit nicht. Eisen und Kupfer ändern nur in sehr grossen Mengen seine Eigenschaften, während eine Legirung mit 1—2 p. C. Natrium schon leicht Wasser in der Kälte zersetzt.

Die Bildung der Natrium-Aluminiumlegirung gab anfänglich bei Gewinnung des Aluminiums zu bedeutenden Verlusten Veranlassung. Man vermeidet diesen Verlust gegenwärtig durch verbesserte Verfahrungsweisen.

Eine Legirung von 5 Th. Aluminium auf 95 Th. Eisen besitzt im Wesentlichen noch die Eigenschaften des Eisens. Die Legirung lässt sich nicht härten. Ein aus unreinem

*) Die Härte dieser Bronze verhält sich zu der der gewöhnlichen Bronze, nach Commandant Bioct von der Artillerie-Commission, wie 51 zu 49.

Chlorür reducirtes Aluminium, das ziemlich dieselbe Dehnbarkeit und Zähigkeit wie reines Metall hatte, ergab bei der Analyse einen Gehalt von 7—8 p. C. Eisen.

Von Eisen und Natrium kann das Aluminium leicht durch einfaches Schmelzen mit Salpeter gereinigt werden.

Aluminium und Eisen vereinigen sich sehr leicht, die Eisenstangen, mit welchen man die flüssige Masse bei Darstellung des Aluminiums in den Oefen umrührt, bedecken sich mit einer glänzenden Schicht dieser Legirung, und erscheinen auf ihrer Oberfläche wie verzinnt.

Unter den Legirungen mit Zink ist die vorzüglichste eine 3 p. C. Zink enthaltende, sie ist etwas härter als Aluminium, sehr dehnbar und hat schöneren Glanz als alle andern Aluminiumlegirungen.

Eine Beimischung von 10 p. C. Kupfer ändert die Dehnbarkeit des Aluminiums nur sehr wenig. Im Kupferschiffchen reducirtes Metall enthielt 5—6 p. C. Kupfer und liess sich noch leicht bearbeiten. Legirungen mit 10 bis 80 p. C. Kupfer sind weiss, solche mit 80 p. C. Kupfer sind spröde und ähneln dem Spiegelmetall. Die 85 p. C. Kupfer enthaltende Legirung ist noch spröder und hat eine schwach gelbliche Farbe. Es scheint das Kupfer seine Farbe zu verlieren, wenn es weniger als 82 p. C. beträgt, welche Menge der Formel Cu_2Al entspricht.

Die Aluminiumbronze aus 10 p. C. Aluminium und 90 Kupfer vereinigt mit der Eigenschaft, sich in der Hitze schmieden zu lassen, eine sehr grosse Unveränderlichkeit durch Schwefelammonium. Sie hat eine schöne gelbe Farbe, jedoch weniger Glanz als die Legirung mit 95 p. C. Kupfer.

Eine Legirung aus 3 Th. Silber und 97 Th. Aluminium hat eine sehr schöne Farbe und wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert. 1 Theil Silber auf 1 Th. Aluminium giebt noch eine eben so harte Legirung als die Bronze.

Die Legirung aus 99 Gold und 1 Aluminium ist sehr hart, jedoch noch dehnbar und von der Farbe des grünen Goldes. Die Legirung mit 10 Th. Aluminium ist farblos, krystallinisch und spröde.

Ueber das Verhalten des Aluminiums auf trocknem Wege

haben Ch. und A. Tissier (*Compt. rend.* **1856**. *t. XLIII.* (No. 26) p. 1187 und 1857. *t. XLIV.* (No. 2) p. 64) Versuche gemacht, die zu folgenden Resultaten führten:

Das Aluminium oxydirt sich in der Weissgluht, die Oxydation wird jedoch aufgehalten durch eine sich auf der Oberfläche bildende dünne Schicht von Thonerde.

Es reducirt die Oxyde von Kupfer und Blei unter Explosion, das Eisenoxyd nur theilweise unter Bildung einer Legirung von gleichen Aequivalenten beider Metalle. Die Oxyde von Zink und Mangan werden von Aluminium nicht zersetzt.

Mit Salpeter bis zur Rothgluht erhitzt verbrennt das Aluminium mit schön blauer Flamme. Auch mit schwefelsaurem Kali oder Natron giebt es unter diesen Umständen eine starke Detonation. Kohlensaures Kali zerstört das Metall rasch unter Absatz von Kohle.

Silicate und Borate der Alkalien, wie Glas und Borax, greifen das Metall an, es überzieht sich dasselbe mit Bor und Silicium. Letzteres scheint sich nicht mit demselben zu verbinden, da das Metall seine Dehnbarkeit behält.

Kochsalz und Fluorcalcium, besonders das letztere, scheinen die besten Flussmittel für das Aluminium zu sein.

Das zu diesen Versuchen benutzte Aluminium war von den Herren Deville, Rousseau und Morin dargestellt. Die Versuche wurden in den geeigneten Gefässen und mit Körpern von der nöthigen Reinheit vorgenommen. Deville erklärt die Wirkung des Salpeters auf das Aluminium durch die Anwesenheit von kieselsaurem Natron in demselben, das sich aus dem Thontiegel gebildet habe. Diese Ansicht theilen die Verf. nicht, da sie gefunden haben, dass die Wirkung des Salpeters viel weniger lebhaft stattfindet, wenn man in Glasgefässen, die aus kieselsaurem Natron bestehen, den Versuch vornimmt. Deville nimmt ferner an, dass die Zersetzung des Bleioxydes und Kupfer-

oxydes ihren Grund in der Entstehung von Aluminaten hat, dies müsste aber gewiss auch bei Zinkoxyd stattfinden, welches durch das Eisen, nicht aber durch Aluminium zersetzt wird.

XII.
Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Mangans.

Von

C. Brunner.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 12.) p. 630.)

Behufs der Darstellung des Mangans verwandelt man das natürliche Manganüberoxyd in reines schwefelsaures Salz, dieses in Fluorür und reducirt letzteres auf dieselbe Weise wie das Aluminium.

Das Verfahren selbst ist Folgendes. Ein Thontiegel (hessischer Tiegel) wird zur Hälfte gefüllt mit abwechselnden Schichten von Fluormangan und flachen 1—2 Millim. dicken Stücken von Natrium, wobei man auf 2 Gewichtsth. Fluorür 1 Gewichtsth. Natrium nimmt. Die Mischung wird sorgfältig mit einer Mörserkeule zusammengedrückt, um wo möglich alle Zwischenräume zu entfernen, darauf mit einer beinahe halb so hohen Schicht von wasserfreiem Chlornatrium bedeckt, und dann noch eine Schicht von Flussspath in erbsengrossen Stücken auf den Inhalt des Tiegels gebracht. Diese letzte Schicht dient dazu, das Herausschleudern der Masse aus dem Tiegel bei der etwas heftigen Reaction zu verhindern.

Der auf diese Weise gefüllte Tiegel wird mit seinem Deckel verschlossen in einen Gebläseofen gebracht. Man erhitzt anfänglich langsam, und lange zuvor, ehe der Tiegel weissglühend wird, ist die Reduction eingetreten. Dieselbe wird angedeutet durch ein Zischen im Innern der Masse

und eine aus dem Tiegel sich entwickelnde gelbe Flamme. Ist dieser Zeitpunkt vorüber, so steigert man die Hitze während $^1/_4$ Stunde zur hellen Rothgluht. Man lässt nun erkalten, indem man alle Oeffnungen des Ofens verschliesst. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man das Metall am Boden desselben in Form eines einzigen Regulus; jedoch erhält man nicht die berechnete Menge des Metalls, sondern etwas nur mehr als die Hälfte. Bisweilen ist das Metall nicht vollkommen geschmolzen; in diesem Falle zerschlägt man es in einem Stahlmörser in kleine Stücke und unterwirft es einer zweiten Schmelzung, wobei man es wieder bedeckt mit Chlornatrium oder einem Gemenge von Chlorkalium mit $^1/_{10}$ Salpeter. Auf dieselbe Weise vereinigt man kleinere Stücken zu einer grossen Masse. Borax eignet sich nicht als Schmelzmittel, da er das Metall verändert.

Das auf diese Weise dargestellte Mangan besitzt Eigenschaften, welche wesentlich verschieden sind von den bisher diesem Metalle beigelegten. Es hat eine Farbe, wie gewisse Arten von Gusseisen, ist brüchig und widersteht den Hammerschlägen oder andern mechanischen Kräften nicht; jedoch ist es sehr hart, wird von der Feile nicht angegriffen, ritzt im Gegentheil den besten gehärteten Stahl. Das Mangan nimmt die vollkommenste Politur an und verändert sich selbst an feuchter Luft nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Polirte Stücken behielten während 2 Monaten im Laboratorlum aufbewahrt ihren Glanz. Auf dem Platinbleche erhitzt nimmt es fast dieselben Anlauffarben wie Stahl an, wird endlich braun und bedeckt sich mit einer Oxydschicht.

Das spec. Gewicht des Mangans schwankte bei verschiedenen Proben zwischen 7,138 und 7,206.

Es wird selbst im pulverförmigen Zustande nicht vom Magnet angezogen und äussert auch keine Wirkung auf die Magnetnadel. Von Säuren wird es lebhaft angegriffen, mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es in der Kälte nur sehr schwach Wasserstoff, der von dem Wasser der Säure herzurühren scheint, beim Erwärmen entweicht schweflige Säure und das Metall löst sich. Von ver-

dünnter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgelöst.

In Salpetersäure löst es sich sehr rasch, eben so in selbst sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und auch in Essigsäure.

Vielleicht wird das so bereitete Mangan Anwendung in der Industrie finden; es kann wegen seiner Härte den Diamant zum Glasschneiden ersetzen und selbst zum Bearbeiten von Stahl und andern Metallen von den Graveuren benutzt werden.

Wegen seines Glanzes eignet es sich vielleicht zu Teleskopspiegeln. Es lässt sich zwar nicht schmieden, aber so leicht wie Gusseisen giessen. Endlich scheinen seine Legirungen nützliche Eigenschaften zu besitzen, namentlich mögen sie bei der Stahlfabrikation von Nutzen sein. Es ist bekannt, dass alle Stahlsorten kleine Mengen von Mangan enthalten, und man glaubte einige Zeit, es sei nothwendig, dem Cementpulver Substanzen zuzusetzen, welche manganhaltig sind.

XIII.

Ueber krystallisirtes Chrom und seine Legirungen.

Von

E. Fremy.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 12.) p. 632.)

Der Verf. hat eine vergleichende Untersuchung des Eisens, Mangans und des Chroms zu dem Zwecke unternommen, um zu sehen, ob die Eigenschaften dieser Metalle und ihrer Legirungen, wenn sie auf die eine oder die andere Weise dargestellt werden, verschieden sind.

Man erhält reines Mangan und Chrom, wenn man nach Wöhler's Methode die wasserfreien Chlorüre dieser Metalle durch Dampf von Natrium zersetzt.

Die Zersetzung wird in einer rothglühenden Porcellanröhre vorgenommen, durch welche mittelst eines Wasserstoffstroms Natriumdampf über das in einem Schiffchen befindliche Chlorür streicht. Es ist dies dasselbe Verfahren, welches Bussy, Peligot, Deville u. A. zur Darstellung reiner Metalle mit so grossem Vortheil angewendet haben*). Durch den Einfluss des sich bei der Reaction bildenden alkalischen Chlorürs und vielleicht auch durch den Gasstrom, nehmen die reducirten Metalle Krystallform an.

Das sich auf solche Weise bildende Chrom erhält man nach dem Abwaschen des Chlornatriums in Krystallen von grossem Glanze. Die Krystalle gehören, nach einer Untersuchung von de Senarmont, dem kubischen System an.

Sie sind sehr hart und haben die auffallende Eigenschaft, der Einwirkung der kräftigsten Säuren, selbst dem Königswasser zu widerstehen. Dieses Verhalten gegen Säuren ist um so bemerkenswerther, als das Chrom hinsichtlich seiner übrigen Eigenschaften dem Eisen und Mangan so nahe steht, während es sich in diesem Falle wie das Rhodium und Iridium verhält.

Von den Legirungen des Chroms besitzen mehrere die Härte und Unveränderlichkeit durch Säuren wie das reine Metall. Eine Legirung von Eisen und Chrom wurde erhalten durch Reduction des chromsauren Eisens, durch Kohle so wie durch Erhitzen von Eisen und reinem Chromoxyd im Gebläsefeuer. Diese Legirung krystallisirt bisweilen in langen Nadeln; sie ähnelt dem Gusseisen und ritzt die härtesten Körper, selbst gehärteten Stahl.

Bei Untersuchung, auf welche Art die Legirung des Chroms am besten dargestellt werden könne, fand ich, dass das grüne Chromoxyd im Gebläsefeuer leicht schmilzt

*) Vor Beginn dieser Arbeit war es dem Verf. nicht bekannt, dass Deville schon geschmolzenes und sehr hartes Chrom erhalten hat.

und sich in eine krystallinische schwarze Masse verwandelt, welche alle Eigenschaften des krystallisirten Chromoxyds besitzt, das Wöhler durch Zersetzung der Chlorchromsäure in der Hitze erhielt.

Dieses geschmolzene Oxyd kann in ziemlich grossen Massen erhalten werden; es ritzt leicht den Quarz und gehärteten Stahl und es wäre möglich, dass die Legirungen des Chroms in der Technik angewendet werden können.

XIV.

Ueber die sogenannte Kobaltsäure.

Die von Ph. Schwarzenberg zuerst beschriebene (s. dies. Journ. LXVIII, 314) Oxydationsstufe des Kobalts Co_3O_5 ist nach der Zeit von L. Pebal (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 257) und von W. Mayer (Ann .d. Chem. u. Pharm. CI, p. 266) von Neuem untersucht worden. Beide haben zum Theil verschiedene Wege der Darstellung und Analyse gewählt, stimmen aber mit Schwarzenberg darin überein, dass jene Oxydationsstufe in der That existire und dass sie mit wechselnden Mengen Kalis sich verbinde.

Pebal stellte die zu seinen Analysen dienende Substanz nach Schwarzenberg's Verfahren mittelst Kobaltoxyduloxyd, gewonnen aus salzsaurem Roseokobaltiak, dar. Er erhielt bald grössere, bald kleinere Krystalle, letztere bei längerem Schmelzen, schlämmte sie mit viel Wasser sorgfältig, trocknete bei 100° und bestimmte den Sauerstoff, der mehr als im $\dot{C}o$ vorhanden war, durch Behandlung mit Salzsäure und Austitriren des Chlors mittelst Jodlösung, das Kobalt aus der salzsauren Lösung als Kobaltoxyduloxyd und letzteres ebenfalls durch Titrirung, das Kali als schwefelsaures Kali und aus der Silbermenge, die oft beigemischt war und als Chlorsilber zurückblieb, berechnete er die äquivalente Menge Sauerstoff, da die an's Silber gebundene Quantität Chlor der Titrirflüssigkeit des Sauerstoffs entging. Besondere Versuche, in denen

Krystalle bei 200° getrocknet waren, zeigten insofern eine Abweichung von Schwarzenberg's Angaben, als sie keinen Verlust von Wasser ergaben; eben so stimmte der Kaligehalt nicht überein und daraus zieht der Verf. den Schluss, dass es verschiedene Verbindungen geben möge, je nach dem Wechsel in Temperatur und Dauer des Schmelzens.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

								Mittel.
Sauerstoff	10,24	10,35	10,58	10,35	10,68	10,76	—	10,52
Kobaltoxydul	—	—	—	71,62	71,77	—	71,99	71,79
Kali	—	—	—	—	—	14,44	14,99	14,71
Silber	2,53	—	—	—	2,33	2,17	—	3,34
							O	0,17
								99,53

Diese Zahlen entsprechen Co_3O_5 und 6 Co auf 1 $\dot{K}$, also der Verbindung $\dot{K}(Co_3O_5)_2$. Wird der zufällige Silbergehalt eliminirt, so besteht die Verbindung in 100 Th. aus:

$\dot{C}o$	73,87
O	10,99
$\dot{K}$	15,14

Wird die Substanz stark geglüht, so entweicht Sauerstoff nebst etwas Wasser und der Rückstand besteht aus Kali und Co_3O_4.

W. Mayer verwandte das aus salpetrigsaurem Kobaltoxydul-Kali oder kohlensaurem Kobaltoxydul durch Glühen dargestellte Kobaltoxyd zu seinen Versuchen, indem er dasselbe schmolz 1) mit Aetzkali kaum $^1/_2$ Stunde bei der Temperatur der beginnenden Verdampfung des Kalis, 2) eben so $1^1/_2$ Stunde bei möglichst hoher Temperatur, 3) eben so $4^1/_2$ Stunde unter der Verdampfungshitze des Kalis, 4) eben so 20 Minuten bei der Temperatur wie in 1, 5) eben so $^1/_2$ Stunde bei der Temperatur wie in 1, dann noch $3^1/_2$ Stunde bei möglichst niedriger Temperatur, 6) mit Kali und $^1/_8$ davon an chlorsaurem Kali $^1/_2$ Stunde bei so niedriger Temperatur, dass viel überchlorsaures Kali unzersetzt blieb, 7) eben so wie 6 eine Stunde lang, 8) wie in 6 eine Stunde lang bei hoher Temperatur, dass fast alles überchlorsaure Salz zerlegt war, 9) mit Aetzkali und Salpeter 1 Stunde lang bis zur dunkeln Rothgluht, 10) mit dem doppelten Gewicht des Kobaltoxyds an Salpeter zu-

letzt bei Hellrothgluht, 11) salpetersaures Kobaltoxydul wurde mit Kali gefällt und Chlor eingeleitet, der Niederschlag kalt gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Schmelzprodukte von 1—3 wurden mit kaltem Wasser ausgezogen, damit geschlämmt und bei 100° getrocknet, ein Theil von 3 mit kalter sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen (a), die Produkte 4—7 wurden erst mit kaltem Wasser, dann mit kochendem behandelt und zwar 6 und 7 bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirte, 4 wurde bei 130°, 5—7 bei 100° getrocknet. Ein Theil von 7 wurde wiederholt mit verdünnter (b), ein anderer Theil mit noch verdünnterer Salpetersäure ausgekocht (c). Die Schmelzen von 8 und 9 wurden kalt ausgezogen und bei 130° getrocknet, die von 10 bei 100° getrocknet und ein Theil davon zuvor mit verdünnter Salpetersäure wiederholt ausgekocht (d).

Die Wasserbestimmung geschah in einem Schiffchen über dem Gasbrenner, während durch das Rohr ein Strom trockner Luft ging und das Wasser im Chlorcalciumrohr sich verdichtete.

Die Ermittlung des Sauerstoffs, welcher mehr als im Kobaltoxydul vorhanden war, geschah durch Behandlung mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in einer titrirten Lösung von arsenigsaurem Natron und Austitriren mit jodhaltiger Jodkaliumlösung.

Das Kobalt bestimmte man aus der eingedampften und vom Chlorsilber abfiltrirten Chlorürlösung durch Ausfällen mit Schwefelammonium, Lösen des Schwefelkobalts in Königswasser, Verdampfen der Lösung mit Schwefelsäure und vorsichtiges Glühen des $\dot{Co}\dddot{S}$. In dem Filtrat vom Schwefelkobalt wurde durch Zusatz von Schwe
das Kali als $\dot{K}\dddot{S}$ gewogen. Nur in ein Paar V
wurde die im Platintiegel geglühte Substanz
Auslaugen mit heissem Wasser im Wasserst
glüht und das metallische Kobal
Verfahren ist zu zeitraubend,
näckig Alkali zurückhält und
mals wiederholt werden muss

Die Analyse lieferte folgende procentige Zusammensetzung:

No.	$\dot{\mathrm{Co}}$	O	$\dot{\mathrm{K}}$	$\dot{\mathrm{H}}$	Ag	O	Summe	Bemerkungen.
1	74,18	10,48	10,92	4,71	—	—	100,29	
2	77,53	7,87	7,73	2,85	3,19	0,24	99,41	entspricht d. Zusammensetzung $\ddot{\mathrm{Co}}$
3	76,18	8,84	12,13	2,19	0,75	0,05	100,14	ist ein Gemenge v. $\ddot{\mathrm{Co}}$ mit Co_3O_5 (3 und (a))
(a)	85,59	7,75	2,02	4,01	0,80	0,06	100,23	
4	86,29	6,35	6,77	—	—	—	99,41	Zusammensetzung Co_3O_4
5	73,78	9,58	10,50	6,10	—	—	99,96	
6	72,56	10,06	9,22	6,60	—	—	98,44	
7	76,68	9,69	7,74	5,87	0,98	0,07	101,03	Zusammensetzung wie in No. 3 (7, (b), (c))
(b)	79,09	9,66	4,65	5,75	1,02	0,07	100,24	
(c)	76,99	9,43	5,06	nicht best.	1,07	0,08	92,63	
8	83,04	8,66	7,78	—	—	—	99,48	ist = $\ddot{\mathrm{Co}}$
9	78,51	10,10	8,18	2,82	—	—	99,61	Zusammensetzung wie No. 3
10	81,53	8,71	6,46	—	1,36	0,10	98,16	Zusammensetzung $\ddot{\mathrm{Co}}$ (10, (d), 11)
(d)	87,51	8,00	2,97	—	1,37	0,10	99,95	
11	77,89	8,29	3,30	9,85	—	—	99,33	

No. 1, 5 und 6 stimmen sehr nahe mit Schwarzenberg's Formel $\dot{K}(C_3O_5)_3\dot{H}_3$ überein, welche in 100 Th. verlang

$\dot{\mathrm{Co}}$	73,42
O	10,44
$\dot{\mathrm{K}}$	10,27
$\dot{\mathrm{H}}$	5,87

Darin kommt der Vf. mit Schwarzenberg überein, dass er ebenfalls den Wassergehalt als zur Constitution der Verbindung gehörig betrachtet und denselben mit dem wechselnden Kaligehalt in engen Zusammenhang bringt, so dass sie einander ersetzen. Dieses Schwanken findet der Verf. begründet in der leichten Zerlegbarkeit der Kaliverbindung durch Wasser, vielleicht auch durch die Entstehung verschiedener Verbindungen je nach der verschiedenen Darstellungsmethode.

Darin stimmt aber der Verf. nicht mit Schwarzenberg überein, dass die Ausscheidung der Kaliverbindung von der Bildung von Kaliumsuperoxyd abhängen sollte. Er behauptet vielmehr, dass zu keiner Periode Co_3O_5 im schmelzenden Kali gelöst sei und während des Erkaltens keine Bildung und Ausscheidung von Krystallen stattfinde. Es erfordert eine gewisse Zeit, bis die Oxydationsstufe Co_3O_5 sich gebildet hat und in grösseren Krystallen der Kaliverbindung sich ausscheidet, kleine Krystallflittern sieht man bald nach dem Eintragen des Kobaltoxyds an der Oberfläche erscheinen. Wenn zu dieser Zeit die Oxydation unterbrochen wird, so entwickelt die Schmelze bei Zusatz von Wasser nur wenig Sauerstoff, dagegen viel, je länger bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen ist.

Die Kaliverbindung verliert durch fortgesetztes Waschen mit kaltem und heissem Wasser den grössern Theil des Kalis, ohne dass sich dabei das Verhältniss des Kobalts zum Sauerstoff ändert. Aber vollständig scheint der Kaligehalt nicht entzogen werden zu können. Verdünnte Salpetersäure thut dies selbst nicht nach wiederholtem Kochen obwohl sie stets einen Theil des Kobalts in Lösung nimmt Solche starke Affinität zum Alkali zeigen bekanntlich auch das rosenrothe Kobaltoxydulhydrat und das daraus durch Wasserstoff reducirte Metall, auch, wie oben bemerkt wurde, die Verbindung Co_3O_4.

Die fortschreitende Zersetzbarkeit der Kaliverbindung durch Wasser hält der Vf. für einen hinreichenden Grund, jene Oxydationsstufe nicht Kobaltsäure, sondern Hyperoxyd zu nennen, in Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des Bleisuperoxyds und anderer analoger Verbindungen.

XV.

Untersuchung der verschiedenen im Handel vorkommenden Stärkesorten.

Von

Justus Wolff.

(Ausgeführt unter der Leitung des Herrn Geh. Hofraths Prof. Dr. R. Fresenius im chem. Laboratorium zu Wiesbaden)

Aus der Stärkefabrik des Hrn. Franz Xaver Mayer in Ansbach erhielt ich sechs verschiedene Stärkesorten, um dieselben auf ihren Gehalt an reiner Stärke zu prüfen.

In Deutschland wird die Stärke grösstentheils aus Kartoffeln und Weizen bereitet, und die verschiedenen Stärkesorten zerfallen demnach in zwei Klassen, in Kartoffelstärke und in Weizenstärke.

Die Weizenstärke ist beliebter im Handel als die Kartoffelstärke, wovon der Grund wohl darin liegen mag, dass der Kleister der Weizenstärke beim Stehen an der Luft längere Zeit unverändert kleisterartig bleibt, während der Kartoffelstärkekleister schon nach einigen Tagen einen gelatinösen Niederschlag absetzt, auf dem oben eine klare säuerlich schmeckende Flüssigkeit schwimmt. Diese letztere Eigenschaft ist besonders unangenehm für Tapezirer und Buchbinder, da der gelatinöse Niederschlag im Kartoffelstärkekleister bei weitem nicht mehr die Pappfähigkeit besitzt, als der frische Kleister, und sie denselben deshalb öfter bereiten müssen.

Auch zum Wäschesteifen eignet sich aus dem eben angeführten Grunde der Kartoffelstärkekleister nicht so gut, als der andere; hier hindert aber diese Eigenschaft weniger, als bei den vorher angegebenen Geschäften.

Die Weizenstärke ist darnach also besser als die Kartoffelstärke und würde dieselbe längst aus dem Handel verdrängt haben, wenn sie ihr an Schönheit, Reinheit, Weisse und Billigkeit gleich käme. Man kann trotz aller Mühe und Sorgfalt und mit allen Mitteln die Weizenstärke

nie so rein erhalten, als die Kartoffelstärke, weil die Körnchen der letztern viel grösser als die der erstern sind.

Der *frische* Kartoffelstärkekleister eignet sich gerade so gut, wie jeder andere zu Papparbeiten und zum Wäschesteifen.

Ihre ganz besondere Anwendung findet die Kartoffelstärke als Kartoffelmehl (Kraftmehl) bei den Zuckerbäckern, welche niemals andere als diese nehmen und zwar nur wegen ihrer Schönheit und Weisse; — aber auch viele Wäscherinnen, Buchbinder und Tapezirer operiren damit sehr gern.

I.

Darstellung der Stärke.

Die Gewinnungsmethoden dieser beiden Stärkesorten beruhen im Wesentlichen auf denselben Principien und die eine erfordert nicht viel mehr Mühe und Fleiss als die andere.

Da die in obiger Fabrik angewandten Methoden von den in den Lehrbüchern der Technologie beschriebenen in Manchem abweichen, so scheint es mir nicht uninteressant, zunächst eine kurze Skizze der Bereitungsweise zu geben.

Um *Weizenstärke* aus dem Weizen zu gewinnen, wird derselbe in grossen Bottichen, die damit bis zu zwei Drittel ihrer Höhe gefüllt sind, mit Wasser von 70—80° C. übergossen, wodurch er gewaschen wird, aufquillt und die gehörige Weichheit erhält, um weiter verarbeitet werden zu können, worauf er auf die *Trotte* gebracht wird.

Diese Trotte besteht aus einem aus Stein gemeiselten horizontal liegenden Teller mit senkrecht aufstehendem Rande, aus dessen Mitte sich eine vertikale Axe erhebt. Die Axe steht durch ein konisches Rad mit der bewegenden Maschine in Verbindung, dreht sich um sich selbst und setzt eine mit ihr verbundene horizontale Stange und mittelst dieser 2 Mühlsteine in Bewegung, welche sich auf dem Teller wälzen. Während der Operation lässt man auf die in den Teller gebrachte weiche gequollene Masse fortwährend eine reichliche Menge Wasser fliessen.

Das tellerförmige Bassin, dessen Durchmesser ungefähr 10′ ist, ruht auf steinernen Pfeilern 2′ hoch über der Erde, und hat in seinem Boden 6□″ grosse Oeffnungen, die sich gegen unten pyramidal verjüngen und mit gusseisernen klein durchlöcherten Platten bedeckt sind.

Die sich wälzenden Mühlsteine haben den Zweck, die Weizenkörner zu zerquetschen und die daraus ausgepresste Brühe mit der Stärke durch die Oeffnungen der gusseisernen Platten zu drängen, von wo aus sie in eine unten befindliche Kufe gelangt. Aus derselben wird die Stärkebrühe in verschiedene andere Kufen gebracht, in denen sie durch Auswaschen, Schlämmen und Bleichen gereinigt wird. —

Da das Reinigen die Hauptsache bei der Stärkefabrikation ist und fast jede Stärkefabrik eine andere Methode besitzt und dieselbe als Geheimniss betrachtet, so ist es mir unmöglich, die genaueren Details dieser Operationen anzuführen.

Um den Klebergehalt der Weizenstärke so viel als möglich zu verringern, überlässt man die von der Trotte ablaufende Brühe vor der Reinigung noch der Selbstgährung, wodurch ein grosser Theil des Klebers gelöst wird und durch Auswaschen entfernt werden kann.

Nach dem Reinigen wird in der oben benannten Fabrik die Weizenstärke noch einem besondern Läuterungsprocess unterworfen, dessen Princip und Ausführung jedoch von dieser Fabrik geheim gehalten wird.

Der gereinigte und geläuterte Stärkeabsatz der Kufen wird nun in dichte leinene Tücher, die sich in $1^1/_2$′ langen, 1′ breiten und 5″ hohen, mit durchlöchertem Boden versehenen Kästen befinden, gebracht, die mit den Tüchern nun wie ausgeschlagenen Kästen damit vollgefüllt, die Enden des Tuches darüber gedeckt, ein in den Kasten genau passender Deckel darauf gelegt und aus der Stärke durch starkes Pressen das Wasser entfernt.

Die so erhaltenen, aus den sie umhüllenden Tüchern herausgenommenen Stärkeballen werden in Brocken zerbrochen, auf Hürden gelegt und getrocknet, wodurch man

je nach der Schönheit und Weisse die verschiedenen Weizenbrockenstärkesorten erhält.

Durch Mahlen der schönsten dieser Stärkesorten in einer gewöhnlichen feinen Mahlmühle erhält man den reinen Weizenpuder.

Um die Stärke *aus den Kartoffeln* zu gewinnen, werden dieselben zuerst kalt ausgewaschen und dann mittelst eines sich sehr schnell um eine horizontale Axe drehenden, mit horizontal liegenden Sägeblättern reichlich versehenen, in einem oben und unten offenen Kasten befindlichen Cylinders gemahlen, indem sie durch die obere Oeffnung in den Kasten kommen und mittelst eines Bretes an den Cylinder gedrückt werden.

Der erhaltene Brei wird auf Haarsieben so lange ausgewaschen, bis keine Stärke mehr davon abgeht und in dem erhaltenen Waschwasser die Stärke absitzen gelassen.

Der frühere Besitzer der obengenannten Fabrik hat eine Kartoffelstärkemaschine construiren lassen, die alle bisher besagten Operationen schnell, sicher und reinlich zusammen ausführt. Mittelst dieser Maschine können innerhalb 2 Stunden 30 Centner Kartoffeln zermahlen, deren Brei ausgewaschen und der reine Absatz der Stärke erhalten werden, während dieselbe in dieser Zeit nur 2 Personen zur Bedienung nöthig hat. Die so erhaltene unreine Kartoffelstärke wird nun denselben Reinigungsprocessen wie die Weizenstärke unterworfen, hat aber nicht die Selbstgährung und den Läuterungsprocess durchzumachen. Das Formen in Ballen und Gewinnen der Brocken und des Stärkemehls geschieht bei der Kartoffelstärke gerade so wie bei der Weizenstärke.

Seit langer Zeit kommt die Stärke in Form von Stängeln in den Handel. Diese Stängelstärke gewinnt man dadurch, dass man die noch feuchten Stärkeballen mit Stärkekleister und Wasser zu einem mässig dicken Brei verknetet und anrührt und diesen Brei durch Trichter mit vielen engen Oeffnungen (Zotten), die über Hürden durch Maschinen oder von Hand in constantem Abstand herumgeführt werden, durchlaufen lässt.

Auf diesen Hürden wird die Stärke getrocknet, dann von den Trichtern abgenommen und in leichten hölzernen Fässchen, die mit Strohpapier innen ganz beklebt sind, versendet.

II.

Sorten der zum Verkauf gebrachten Stärke.

Die verschiedenen Sorten, die obige Fabrik zum Verkaufe bringt und die ich zur Untersuchung erhielt, waren folgende:

No. I. Patentstärke, feinste, weisse, in Stängeln.
„ II. Patentstärke, feinste, blaue, in Stängeln (Patentblau).
„ III. Reiner Weizenpuder.
„ IV. Feine Weizenstärke in Brocken.
„ V. Mittelfeine Weizenstärke in Brocken.
„ VI. Ordinaire Weizenstärke in Brocken.

No. I. hatte ein sehr weisses, glänzendes, dem krystallinischen fast ähnliches Aussehen; es bestand aus runden 1—2″ langen und 1—1½‴ dicken Stängeln. Die Stärke erwies sich unter dem Mikroskope als reine Kartoffelstärke.

No. II. zeigte sich unter dem Mikroskope als Kartoffelstärke, die mit einem aus blauen Körnchen bestehenden Pulver, das durch Behandlung mit Säuren seine Farbe verlor, gefärbt war, die darnach also ihre Färbung beigemengtem Ultramarin zu verdanken hatte.

No. III. bestand aus einem schön weissen Pulver, dessen Weisse jedoch nicht der von No. I. gleich kam, und das unter dem Mikroskope nur Weizenstärke zeigte.

No. IV. bestand aus Brocken, die gerade so weiss waren, wie No. III. und sich unter dem Mikroskope als reine Weizenstärke erwiesen.

No. V. war eine aus gelblich-weissen Brocken bestehende, unansehnliche Stärke, die unter dem Mikroskope nur Weizenstärkekörnchen zeigte.

No. VI. bestand aus graulich-gelben, grossen Brocken, die sich unter dem Mikroskope als Kartoffel- und Weizenstärke enthaltend erwiesen. Alle diese Stärkesorten hatten

eine vollkommen trockene Bruchfläche, waren hart und benetzten Löschpapier beim Pressen nicht; sie bildeten alle beim Kochen mit Wasser einen durchscheinenden, mehr oder weniger gefärbten, zähen, pappfähigen Kleister.

Ihr Geschmack war rein, nur der der zwei letzten Sorten ein bischen unangenehm (fäuselnd, schwach ranzig).

III.

Analyse.

A.

Zuerst suchte ich in diesen Stärkesorten die *Wassermenge* zu bestimmen, was dadurch erreicht wurde, dass eine leer gewogene Kugelröhre mit der entsprechenden Stärkesorte gefüllt, gewogen, im Luftbade so lange einer Temperatur von 100—110° C. ausgesetzt wurde, bis nach mehrmaligem Wägen kein Gewichtsverlust mehr stattfand, während mit Hülfe eines Brunner'schen Aspirators langsam Luft durch die Kugelröhre gezogen wurde. Erhalten wurden dadurch folgende Resultate:

No. I.	17,8314	p. C.	Wasser.
„ II.	15,3683	„	„
„ III.	14,5274	„	„
„ IV.	17,4484	„	„
„ V.	14,2088	„	„
„ VI.	17,4942	„	„

Merkwürdig ist, dass bei allen auf diese Art von Wasser befreiten Stärkesorten durch Benetzen mit Wasser eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung hervorgebracht werden konnte.

B.

Der *Aschengehalt* wurde durch andauerndes Glühen in einem offenen Platintiegel, bis alle Kohle verbrannt war, bestimmt.

Darnach enthielt:

No. I. 0,2115 p. C. einer Asche, die grösstentheils aus kohlensaurem Kalk und Kieselerde (in Form von Sand) bestand.

No. II. 0,5376 p. C. einer Asche von tiefblauer Färbung, die beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung verschwand; diese Asche bestand demnach grösstentheils aus Ultramarin; die andern Bestandtheile waren kohlensaurer Kalk und Sand.

No. II. 0,0115 p. C. Asche, welche grösstentheils aus phnsphorsaurem Kalk bestand.

No. IV. 0,0286 p. C. Asche, die fast nur phosphorsaurer Kalk war.

No. V. 0,5562 p. C. Asche, deren Hauptbestandtheile Sand und phosphorsaurer Kalk bildeten.

No. VI. 1,2919 p. C. Asche, die sich als Gemenge von Sand, phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd, Magnesia und Kieselerde zeigte.

C.

Der *Kleber* wurde dadurch bestimmt, dass in eine vorher titrirte Schwefelsäure das aus der kleberhaltigen Stärke beim Glühen mit Natronkalk entweichende Ammoniakgas eingeleitet und nachher die Schwefelsäure wieder zurücktitrirt wurde; die Bestimmung des Klebers geschah also vermittelst der Peligot'schen Modification der Varrentrapp-Will'schen Methode der Stickstoffbestimmung.

Aus dem auf diese Weise erhaltenen Stickstoffgehalte wurde nach der Kleberanalyse von Mulder, der in demselben 15,66 p. C. Stickstoff fand, der Klebergehalt berechnet.

Auf diese Art ergab sich, dass in:

No. I. und No. II. kein, in No. IV. aber nur eine unbestimmbare Quantität Kleber enthalten war.

Ferner dass:

No. III. 0,1022 p. C. Kleber,
„ V. 1,8282 „ „
„ VI. 4,9651 „ „

enthielten.

Das sind die Resultate, die als Mittel von je zwei Kleberbestimmungen erhalten wurden.

D.

Der Fasergehalt der verschiedenen Stärkesorten wurde dadurch bestimmt, dass man die gekochten Stärkesorten mit Diastase, die im Jahre 1853 von mir dargestellt worden war, längere Zeit bei 40° digerirte, bis mit Jod keine Bläuung mehr stattfand.

Die dadurch erhaltene trübe Flüssigkeit wurde durch gewogene Filtra filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen und so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

In dem erhaltenen Rückstande war nun alle Faser, aller Kleber und alle Asche der Stärke enthalten, und es mussten also diese beiden letzten Körper vom ganzen Rückstande abgezogen werden, um den Gehalt an reiner Faser zu erhalten.

Nach zweitägiger Maceration bei 40° C. war bei jeder Sorte die Stärke schon vollständig in Zucker übergeführt.

Dadurch erhielt ich folgende Resultate:

No. I.	0,4811	p.	C.	reine Faser.
„ II.	0,5016	„	„	„
„ III.	1,4484	„	„	„
„ IV.	1,2030	„	„	„
„ V.	3,7726	„	„	„
„ VI.	2,4715	„	„	„

Zu jeder dieser Stärkesorten wurde zur Umwandlung in Zucker ungefähr $^1/_{500}$ Diastase zugesetzt.

E.

Zieht man nun die Summe der Procentgehalte aller Bestandtheile der verschiedenen Sorten von 100 ab, so erhält man die entsprechenden Procente des *Stärkemehls* dieser Sorten. Demnach enthält:

No. I.	81,4760	p. C.	Stärke.
„ II.	83,5935	„	„
„ III.	83,9105	„	„
„ IV.	81,3201	„	„
„ V.	79,6342	„	„
„ VI.	73,7774	„	„

Zusammenstellung.

Fasst man die aus der Analyse sich ergebenden Resultate tabellarisch zusammen, so erhält man folgende, die procentische Zusammensetzung der verschiedenen Stärkesorten darstellende Uebersicht:

Stärkesorten.	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	No. VI.
Wasser	17,8314	15,3683	14,5274	17,4484	14,2088	17,4942
Kleber	—	—	0,1022	Spur	1,8282	4,9651
Faser	0,4811	0,5016	1,4484	1,2030	3,7726	2,4715
Asche	0,2115	0,5376	0,0115	0,0285	0,5562	1,2919
Stärke	81,4760	83,5935	83,9105	81,3201	79,6342	73,7774
Summa:	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Demnach enthält No. III. am meisten Stärke, obgleich es nicht die reinste Sorte ist; als die reinste dieser Sorten kann wohl nach ihrer procentischen Zusammensetzung No. I. gelten, hierauf folgt in ihrer Reinheit No. II., dann No. IV., hierauf No. III., dann No. V. und zuletzt No. VI., welches die unreinste dieser Sorten ist.

V.

Vergleichung des Stärkegehaltes mit dem Preise.

Da der Preis der verschiedenen Stärkesorten sich nach der Schönheit und Güte derselben richtet, so scheint es mir nicht uninteressant, den Stärkegehalt und Preis der verschiedenen Sorten nebeneinander zu stellen.

In folgender Tabelle findet man daher auf der einen Seite den Stärkegehalt in Procenten, auf der andern den Preis der dabei angegebenen Sorte für den bayerischen Centner im 24 Gulden-Fuss.

Stärkesorte.	Stärkegehalt in Procenten.	Preis für den bayerischen Centner.
No. I.	81,4760	17 Fl. 30 Kr.
„ II.	83,5935	18 „
„ III.	83,9105	20 „
„ IV.	81,3201	17 „ 30 „
„ V.	79,6342	12 „ 30 „
„ VI.	73,7774	8 „

Demnach kosten 100 Pfund reine Stärke:

In No. I. Reine Kartoffelstärke: 21 Fl. 24 Kr.
„ „ II. Blaue Kartoffelstärke: 21 Fl. 30 Kr.
„ „ III. Reiner Weizenpuder: 23 Fl. 48 Kr.
„ „ IV. Feine Weizenstärke in Brocken: 21 Fl. 30 Kr.
„ „ V. Mittelfeine Weizenstärke: 16 Fl. 54 Kr.
„ „ VI. Ordinaire Weizenstärke: 10 Fl. 48 Kr.

Hieraus ersieht man, dass man in der schlechtesten und billigsten Sorte die Stärke bei weitem am billigsten bezahlt.

No. II., No. V. und No. VI. sind die gangbarsten Sorten im Handel.

Die oben genannte Fabrik versendet auch Stärke in Form von kleinen Kügelchen unter dem Namen Perlstärke, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie No. I., und von der es auch blaue und weisse giebt.

No. II. war wie No. I. mit Ultramarin gefärbt, wie man aus ihrer Zusammensetzung leicht ersehen kann; denn zieht man den Aschengehalt der Stärkesorte No. I. von dem der No. II. ab, so erhält man eine Zahl, die so ziemlich den Ultramaringehalt angeben wird, und zieht man diese so erhaltene Zahl von derjenigen Summe ab, die man erhält, wenn man den Faserstoff und Aschengehalt von No. II. addirt, so erhält man eine Zahl, die ziemlich nahe derjenigen steht, die den Fasergehalt und Aschengehalt von No. I. angiebt.

Die schlechteste Sorte No. VI. wird von den Tapezirern sehr gerne benutzt, obgleich sie ein Gemenge von unreiner Kartoffelstärke und Weizenstärke ist.

Man sieht aus dieser Untersuchung, dass keine absichtliche Verfälschung und Verunreinigung bei diesen Stärkesorten stattgefunden hat, indem alle Verunreinigungen darin nur von den Rohmaterialien herstammen, und es die Sache eines Stärkefabrikanten nicht ist, für Wäscherinnen, Buchbinder und Tapezirer chemisch reine Stärke zu fabriciren.

VI.

Versuche über die Trennung der Weizen- und Kartoffelstärke.

Bringt man Kartoffelstärke in viel Wasser, Weizenstärke eben so in eine andere Portion Wasser, vertheilt beide durch Umrühren in den Flüssigkeiten und lässt nun absitzen, so findet man, dass sich die Kartoffelstärke viel schneller niederschlägt als die Weizenstärke, und die Flüssigkeit über dem Kartoffelstärkeniederschlag nach ungefähr 10 Minuten schon ganz klar erscheint, während die über dem Weizenstärkeniederschlage nach tagelangem Stehen noch trübe ist.

Hat man nun ein Gemenge von Kartoffel- und Weizenstärke, so findet sich die letztere immer in der obenstehenden Flüssigkeit und im obern Theile des Niederschlags vertheilt, und es müsste daher durch andauerndes Umrühren, Absitzenlassen und Decantiren die Kartoffelstärke zuletzt ziemlich frei von Weizenstärke zu erhalten sein. Auf diese Beobachtung hin unternahm ich folgenden Versuch:

Drei verschiedene, selbst dargestellte Gemische von Kartoffel- und Weizenstärke, in drei verschiedenen Portionen Wasser vertheilt, wurden so lange ruhig stehen gelassen, bis eine in Wasser vertheilte reine Kartoffelstärke sich klar abgesetzt hatte, hierauf die obern Flüssigkeiten von den drei Gemischen decantirt und dies so lange mit einem jeden der drei Gemische fortgesetzt, bis es sich so schnell und so klar, wie die Kartoffelstärke absetzte. Die dadurch erhaltenen breiigen Niederschläge wurden auf Papier lufttrocken gemacht, gewogen und hernach bei 100° so lange getrocknet, bis keine Verminderung ihres Gewichtes mehr wahrzunehmen war.

Gemisch No. 1.

Genommen wurden 10 Grm. reiner weisser Kartoffelstärke (No. I.) und 10 Grm. reiner Weizenstärke (No. IV.) Erhalten bei 100° C. getrocknete Kartoffelstärke = 10,5808 Grm., welche entsprechen (nach der vorhergegangenen Analyse) 12,87 Grm. genommener Kartoffelstärke.

Gemisch No. 2.

Genommen 10 Grm. Weizenstärke und 5 Grm. Kartoffelstärke.

Erhalten bei 100° C. getrocknet 6,4 Kartoffelstärke, welche 7,78 Grm. angewandter Kartoffelstärke entsprechen.

Gemisch No. 3.

Genommen 10 Grm. Kartoffelstärke und 5 Grm. Weizenstärke.

Erhalten bei 100° C. getrocknet 9,45 Grm., die 11,5 angewandter Kartoffelstärke entsprechen.

Stellt man diese letzten drei Versuche zusammen, so erhält man folgende Uebersicht:

	1.		2.		3.	
	genomm.	erhalten.	genomm.	erhalten.	genomm.	erhalt.
Kartoffelstärke	50	64,35	33,33	51,86	66,66	76,65
Weizenstärke	50	35,65	66,67	48,14	33,33	23,35
	100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht aus diesen Versuchen, dass diese Methode umständlich und auch nicht genau ist, nichtsdestoweniger möchte sie der blossen mikroskopischen Schätzung vorzuziehen sein.

Je mehr die Kartoffelstärke in dem Gemische vorherrscht, um so genauer wird das Resultat dieser Methode, je mehr Weizenstärke, um so ungenauer, wie aus der Zusammenstellung der drei letzten Versuche zu ersehen.

XVI.
Ueber das Flavin, ein neues Färbematerial.

Von

Ch. R. König,

Assistent am I. Universitäts-Laboratorio und Lehrer an d. Realschule zu Leipzig.

Seit einigen Jahren kommt von Amerika über England ein Material für die Färberei in den Handel, das den Namen *Flavin* führt, und das namentlich in England in beträchtlichen Quantitäten als Ersatzmittel für die Quercitronrinde gebraucht wird. Es hat sich bei uns bis jetzt wenig Eingang verschafft, wohl hauptsächlich deswegen, weil beim Färben damit einige Vorsichtsmaassregeln beachtet werden müssen, die unsern Färbern, wie es scheint, noch nicht genau genug bekannt sind. Das Pfund Flavin kostet in Leipzig 20 Ngr. und wird auch als Surrogat für die Gelbbeeren (*Bacc. spinae*) verkauft. Ich hatte Gelegenheit, eine Probe von Flavin, als es 1853 nach Leipzig kam, zur Untersuchung zu erhalten, und erlaube mir in Folgendem die Resultate derselben mitzutheilen.

Bis jetzt ist über das Flavin nur eine Notiz von Napier erschienen, der dasselbe hauptsächlich auf seine technische Verwendbarkeit in der Färberei untersuchte, während ich das Flavin einer ausführlicheren chemischen Untersuchung unterwarf.

J. Napier beschreibt in seinem *Man. of the art of dying, Glasgow* 1853*) das Flavin als ein leichtes Pulver von dunkelbrauner Farbe, das sehr reich an Farbstoff und in manchen Fällen dem Quercitron vorzuziehen sei, doch müssen die mit Flavin erzeugten Farben geschönt werden. Nach Napier's Angaben hinterlässt das Flavin 4,4 p. C. Asche und seine wässrige Auflösung giebt mit Eisensalzen einen schwärzlich-grünen Niederschlag, mit Zinnsalzen und

*) Dingler's polytechn. Journ. Bd. CXL, pag. 297 und Chem. Centralblatt 1856, pag. 493.

Thonerdesalzen schön gelbe Niederschläge. In dem Verhalten der Farbstoffauflösungen oder der damit gefärbten Zeuge gegen verdünnte Schwefelsäure fand Napier einen Unterschied zwischen Flavin und Quercitronrinde*).

Das mir zu Gebote stehende Flavin zeigte folgende Eigenschaften:

Es ist ein feines leichtes Pulver von gelblich-brauner Farbe, das in frischem Zustande sehr schwachen ammoniakalischen Geruch hat. Unter dem Mikroskope zeigt es sich als ein Gemenge aus fast farblosen sehr kleinen Nadeln oder eckigen Körnern und aus gänzlich structurlosen, krümlichen Massen von brauner Farbe. Beim Erhitzen backt es zusammen, erleidet eine angehende Schmelzung, giebt neben Wasserdämpfen gelbe saure Destillationsprodukte, welche beim Erkalten erstarren und im Anfange des Erhitzens Caramel-Geruch verbreiten. Stärker erhitzt entweichen erstickend riechende Dämpfe und es bleibt eine blasige, glänzende Kohle zurück, die nach vollständigem Verbrennen eine röthlich-gelbe Asche hinterlässt. Mit Natronkalk erhitzt giebt das Flavin so wenig Ammoniak, dass es nur Spuren von Stickstoff enthalten kann. Auf dem Platinbleche erhitzt verbrennt es mit Flamme.

Das Flavin wird von kaltem Wasser schwer benetzt, ein grosser Theil davon schwimmt auf dem Wasser; es löst sich in kochendem Wasser unter Zurücklassung eines braunen Rückstandes grösstentheils auf, indem es damit eine intensiv braungelb gefärbte, schwach sauer reagirende

---

*) Leeshing nahm auf ein Verfahren, das Färbevermögen des Quercitron und des Wau zu erhöhen, ein Patent †) *(Repert. of Patent-Inventions. Jan. 1856, p. 55).* Sein Verfahren besteht darin, das Farbematerial durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Farbstoff von schöner gelber Farbe und von grösserem Färbevermögen umzuwandeln. Es gründet sich diese Methode also auf die Spaltung des Quercitrins in Quercetin und in Zucker und auf das erhöhte Färbevermögen des Quercetins. Beiläufig erwähnt Leeshing, dass sein Verfahren auch bei Flavin angewendet werden könne.

---

†) Dingler's Journal Bd. CXXXIX, p. 131 und Wagner's Jahresber. für chem. Technologie für 1855, p. 334.

Lösung giebt, aus der sich beim Erkalten sogleich ein reichlicher Niederschlag von bräunlicher Farbe absetzt. Dieser Niederschlag besteht, wie das Mikroskop zeigte, aus kleinen verfilzten, fast farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Nadeln und rhombischen Blättchen, ganz von demselben Ansehen, wie sie sich schon im rohen Flavin zeigten. Die abfiltrirte Flüssigkeit bleibt auch nach längerem Stehen und öfterem Filtriren trübe. Kalter, namentlich aber warmer Alkohol löst bedeutend mehr vom Flavin auf. Die Lösung ist gleichfalls braungelb und reagirt sauer; beim Erkalten scheidet sich daraus Nichts ab. Erst beim Verdunsten des Alkohols bilden sich an den Gefässwänden gelbe, krystallinische Rinden, die unter dem Mikroskope gleiches Ansehen, wie der aus Wasser abgesetzte Niederschlag zeigten.

In Aether ist des Flavin nur in äusserst geringer Menge löslich.

Das in Wasser und Alkohol Unlösliche enthält noch viel organische Substanz.

Aetzende Alkalien lösen das Flavin grösstentheils auf; die anfangs gelbe Lösung bräunt sich an der Luft mehr und mehr und giebt mit verdünnten Säuren versetzt einen bräunlichen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Wasser von schön gelber Farbe erhalten werden kann.

Concentrirte Mineralsäuren zerstören das Flavin beim längeren Erwärmen; verdünnte Säuren dagegen, besonders verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, geben beim Erwärmen damit intensiv gelb gefärbte Lösungen, aus welchen sich nach dem Filtriren, besonders wenn man die beiden erstgenannten Säuren angewendet hat, ein reichlicher Niederschlag von viel schönerer gelber Farbe, als der aus der wässrigen Lösung entstandene ausscheidet. Auch dieser Niederschlag ist krystallinisch.

Der wässrige Auszug des Flavins zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten: Er giebt mit Bleilösungen einen chromgelben, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd orangerothen Niederschlag, mit Thonerdesalzen und Ammoniak eine röthlich-gelbe Fällung und mit Eisenchlorid schmutzig-grüne Färbung. Mit salpetersaurem Silberoxyd

geringe Fällung von Chlorsilber, beim Erwärmen mit dem Silbersalze eine Reduction desselben. Mit Zinnchlorür einen starken gelben und mit Zinnchlorid geringen Niederschlag, mit Kupfervitriol geringe grüne Fällung. Chlorcalcium giebt mit der Farbstofflösung einen gelben Niederschlag, die weingeistige Lösung desselben wird durch eine Lösung von eisenfreiem Chlorcalcium in Alkohol nicht gefällt.

Die qualitative Analyse der Asche zeigte, dass dieselbe viel Kalk und Eisen enthält, ausserdem Phosphorsäure, Spuren von Kali, Chlor und Schwefelsäure und etwas Sand. In der 1853 untersuchten Probe von Flavin fand ich ausserdem noch Spuren von Zinn, die in dem neuerdings geprüften Flavin einer andern Sendung nicht gefunden wurden.

Diesen Prüfungen und der mikroskopischen Untersuchung zufolge, lässt sich vermuthen, dass das Flavin ein Edukt, wahrscheinlich der eingedampfte wässrige Auszug einer Pflanzensubstanz ist. Nach dieser Ansicht erklärt sich der geringe Gehalt an Zinn in der ersten Probe, wenn man annimmt, dass das Eindampfen in verzinnten Kesseln vorgenommen worden ist.

Bei näherer chemischer Untersuchung, wobei ich vorzüglich die Natur des krystallinischen Bestandtheils zu ermitteln suchte, fanden sich in dem untersuchten Flavin 10,1 p. C. Wasser und 5,2 — 6,1 p. C. Asche.

Es gab an 80procentigen Alkohol 81 p. C. lösliche Bestandtheile ab. Die Lösung enthält aber noch viele Nebenbestandtheile des Flavins und giebt erst bei sehr starkem Eindampfen einen Niederschlag, der sich selbst nach 2—3maligem Umkrystallisiren noch nicht rein zeigte.

In kochendem Wasser lösten sich 57,8 p. C. vom Flavin auf. Beim Erkalten der Lösung schied sich daraus ein reichlicher Niederschlag ab, der nach 3maligem Umkrystallisiren aus Wasser vollständig aschenfrei erhalten wurde und wie die quantitative Analyse zeigte, nur in seinem Gehalte an Wasser von dem aus sehr verdünnter Essigsäure abgeschiedenen reinen Farbstoff abwich.

Wasser, welches mit Essigsäure schwach angesäuert war, erwies sich als das vortheilhafteste Lösungsmittel. Zur Reindarstellung des Farbstoffs wurde deshalb Flavin wiederholt mit sehr verdünnter Essigsäure ausgekocht und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt. Sie schied beim Erkalten reichlich gelbe Flocken des Farbstoffes ab. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und darauf noch 1—2mal umkrystallisirt.

Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff hatte das Ansehen einer glänzenden blättrigen Masse von sehr heller Schwefelfarbe mit einem Stiche in's Grüne. Unter dem Mikroskope zeigte er sich bestehend aus dünnen, ziemlich langen und fast farblosen Nadeln, ohne alle Beimischung der in nur einmal umkrystallisirter Substanz stets enthaltenen krümlichen Massen von bräunlicher oder gelblicher Farbe.

Der Farbstoff des Flavins zeigte also alle Eigenschaften der von Weiss, Bornträger, Rochleder und Hlasiwetz sowie von Stein untersuchten Rutinsäure, welche, wie Hlasiwetz *) gezeigt hat, identisch ist mit dem als *Quercitrin* bezeichneten Farbstoff der Quercitronrinde. Die Gleichheit des Farbstoffs des Flavins mit der Rutinsäure oder dem Quercitrin wurde endlich durch die quantitative Analyse des reinen Farbstoffes bestätigt, welche folgende Resultate gab:

0,501 Grm. aus Wasser krystallisirter Farbstoff gaben nach dem Trocknen bei 100° C. durch Verbrennen mit Kupferoxyd:

0,982 Kohlensäure und 0,223 Wasser.

Hieraus berechnen sich folgende Werthe:

In 100 Theilen

	Aeq.	Berechn.	Gefund.
C	216	53,59	53,46
H	19	4,71	4,96
O	168	41,70	41,58
	403	100,00	100,00

*) *Dies. Journ.* LXVII, p. 97 und 126.

Das Bleisalz, dargestellt durch Fällen einer weingeistigen Lösung des Farbstoffs mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, wobei die erste Lösung im Ueberschuss vorhanden war, gab 44,0 p. C. Bleioxyd.

Nimmt man mit Rigaud und Hlasiwetz die Zusammensetzung des Bleisalzes nach der Formel $C_{36}H_{20}O_{22} + 3PbO$ an, so berechnet sich hieraus ein Gehalt von 44,8 Bleioxyd.

Zur weiteren Bestätigung der Identität des Flavinfarbstoffes mit Rutinsäure oder Quercitrin untersuchte ich die Zersetzungsprodukte desselben.

Es war nämlich das Verhalten des Farbstoffes gegen verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, was schon in der Voruntersuchung meine Aufmerksamkeit erregte. Ich fand die Beobachtungen von Stein *) und von Rigaud **) über die Spaltung der Rutinsäure oder des Quercitrins durch diese Säure in Zucker und einen Farbstoff von viel tieferer Farbe, *das Quercetin*, vollkommen bestätigt.

Das aus dem Flavin-Farbstoff abgeschiedene Quercetin zeigt alle Eigenschaften, wie sie Rigaud u. A. an demselben beobachtet haben.

Versuche, welche ich in kleinem Maasstabe machte, mit verschiedenen Salzen gebeizte Zeuge durch den wässrigen Auszug des Flavins oder die Lösung des reinen Farbstoffs zu färben, gaben mir ganz dieselben Resultate, wie sie durch Versuche Anderer erhalten wurden. Diese Versuche bestätigen die Angabe Leeshing's, dass sein Verfahren, nach welchem aus dem Quercitrin sich Quercetin bilden muss, mit Vortheil auch bei dem Flavin angewandt werden kann.

Die Resultate meiner Untersuchung scheinen hiernach die u. A. von Muspratt (Dingler's polyt. J. CXLII. 317) ausgesprochene Ansicht, dass das Flavin der Farbstoff der

---

*) Dies. Journ. LVIII, p. 399.
**) „ „ LXIII, p. 94.

Quercitronrinde sei, zu bestätigen; ein vollständiger Beweis dafür sind sie jedoch nicht, da die Rutinsäure in so verschiedenen Pflanzen vorkommt.

XVII.
Ueber das Guanin.

Dr. C. Neubauer und G. Kerner haben einige Verbindungen des Guanins dargestellt, die einen weiteren Beitrag zur Kenntniss dieses Körpers liefern. (Ann. d. Chem. und Pharm. CI, 318.)

Das erforderliche Guanin gewannen die Verf. aus peruanischem Guano, wovon 10 Pfund etwa 13,5 Grm. reines Guanin lieferten. Man erwärmt etwa 10 Pfund Guano, der zu einem dünnen Brei gerieben ist, mit einer aus 3—4 Pfund Kalk angefertigten dünnen Kalkmilch, bis die Flüssigkeit nur noch schwach grünlich erscheint, colirt und kocht nochmals mit Wasser den Rückstand aus; schliesslich wird abgepresst. Die vereinigten durch Absetzenlassen geklärten Flüssigkeiten werden vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich nebst ein wenig Harnsäure alles Guanin abscheidet, und der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird nach dem Anrühren zu dünnem Brei mit Salzsäure versetzt. Dabei bleibt die Harnsäure ungelöst und aus dem erkaltenden Filtrat erhält man salzsaures Guanin in gelblichen Krystalldrusen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren oder schneller durch Ueberführen in die Verbindung mit Quecksilberchlorid (s. unten) farblos gemacht werden.

Durch Zusatz von Ammoniak zur salzsauren Lösung scheidet sich reines weisses Guanin aus. Die Analysen desselben führten zu der schon von Unger gefundenen Zusammensetzung $C_{10}H_5N_5O_2$, in 100 Th.:

C	39,64
H	3,41
N	46,25

Die Verbindungen, welche die Verf. darstellten, sind folgende:

1. *Guanin-Quecksilberchlorid.* Wenn eine concentrirte etwas saure Auflösung von salzsaurem Guanin mit einer kalt gesättigten Sublimatlösung vermischt wird, bis die Lösung mit kohlensaurem Natron eine rothgelbe Fällung giebt, so scheidet sich beim Umrühren mit einem Glasstab ein Krystallmehl aus, welches weiss oder gelblich gefärbt ist und die Verbindung der Base mit Quecksilberchlorid enthält. Löst man nach dem Auswaschen mit Alkohol das Pulver in heissem Wasser mit Salzsäure und behandelt die Lösung mit Schwefelwassserstoff, so erhält man aus dem Filtrat vollkommen reines farbloses salzsaures Guanin.

Die Verbindung des Guanins mit Quecksilberchlorid stellt mikroskopische Prismen oder aus der Mutterlauge durch Eindampfen erhalten, blättrige glänzende Krystalle dar, die in Säuren und Cyankalium sich lösen, aus $C_{10}H_5N_5O_2 + 2HgCl + 5\dot{H}$ bestehen und bis 130° nichts, bei 160° Wasser aber auch zugleich Sublimat verlieren. Die Analyse ergab in 100 Th.:

				Berechnet
Hg	42,8	43,3	42,8	42,9
+ Gu	32,2	32,0	32,4	32,3
Cl	15,8	15,4	15,5	15,3
$\dot{H}$	—	—	—	9,5

2. *Chlorwasserstoff-Guanin-Quecksilberchlorid* scheidet sich aus, wenn alkoholische Lösungen von Sublimat und concentrirte wässrige von salzsaurem Guanin vermischt werden. Die Analyse gab die Zusammensetzung $HgCl + C_{10}H_5N_5O_2HCl + \dot{H}$, in 100 Th.:

		Berechnet
Hg	30,2	30,3
+ Gu	21,5	21,4
Cl	45,7	45,6

3. *Salpetersaures Guanin-Quecksilberoxyd* scheidet sich als weisser voluminöser Niederschlag aus, wenn eine Lösung von salz- oder salpetersaurem Guanin mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt und fernerhin analog wie

bei der Harnstoffbestimmung (s. dies. Journ. LX, 436) verfahren wird. Der Niederschlag ist amorph, in Salzsäure, Blausäure und Cyankalium leicht löslich und giebt mit Schwefelwasserstoff behandelt im Filtrat salpetersaures Guanin. Der Quecksilberoxydgehalt schwankte je nach der Darstellung aus verdünnten oder concentrirten, kalten oder heissen Lösungen zwischen 58 und 64 p. C. Diese Verbindung verdient Berücksichtigung bei den Harnstoffproben mittelst salpetersauren Silberoxyds, vorausgesetzt, dass im Harn etwa Guanin vorkommt.

4. *Chlorwasserstoff-Guanin-Chlorkadmium* krystallisirt in dünnen Blättchen von Perlmutterglanz aus einer hinreichend concentrirten Mischung beider Salze. Die Krystalle sind luftbeständig, zersetzen sich unter Schwärzung und lösen sich ziemlich leicht in Wasser und Säuren. Die Zusammensetzung ist $2 . C_{10}H_5N_5O_2HCl + 5 CdCl + 9 \dot{H}$, in 100 Theilen:

			Berechnet
Cd	30,5	30,3	30,6
$\overset{+}{Gu}$	33,7	33,5	33,2
Cl	27,0	27,1	27,3
$\dot{H}$	—	—	8,9

Die Mischung, aus welcher sich diese Verbindung ausschied, enthielt einen starken Ueberschuss an Chlorkadmium.

5. *Chlorzink-Chlorwasserstoff-Guanin.* Wird in eine syrupsdicke warme Lösung von Chlorzink krystallisirtes salzsaures Guanin eingetragen, so scheidet sich bald die Verbindung in kleinen Krystallen, dagegen aus passend concentrirter Lösung in grossen wasserhellen Krystallen aus.

Sie lösen sich schwer in Wasser, leicht in Salzsäure und Natronlauge, schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich unter Cyangeruch und Hinterlassung einer porösen Kohle, später von Zinkoxyd. Ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_5N_5O_2HCl + ZnCl + 3 \dot{H}$, in 100 Th.:

		Berechnet
$\overset{+}{Gu}$	53,3	53,4
Zn	11,8	11,5
Cl	25,6	25,5

Mit den Chloriden des Kupfers, Mangans, der Alkalien und alkalischen Erden liessen sich keine Verbindungen des Guanins gewinnen.

6. *Guanin und Salpetersäure.* Dampft man Guanin mit mässig starker Salpetersäure im Wasserbade ein, so tritt erst bei Syrupsdicke schwache Gasentwicklung auf und es bleibt schliesslich ein citronengelber Rückstand, der sich schwer in kochendem Wasser löst und daraus beim Erkalten grösstentheils in goldgelben Flocken wieder ausscheidet. Diese verbrennen schnell auf Platinblech, sind in Alkohol sehr schwer, in Aether gar nicht löslich, leicht aber in Salz- und Salpetersäure; die rothbraune Lösung derselben in Alkalien bleibt klar bei Zusatz von Salmiak (gegen Will und v. Gorup-Besanez s. dies. Journ. XLVI, 154.) und beim Einleiten von Kohlensäure ebenfalls, wenn nicht etwa die Lösung zu concentrirt war, um die in Freiheit gesetzte Verbindung gelöst zu erhalten. Die schwach alkalische Lösung wird durch Bleizucker und salpetersaures Silberoxyd orangeroth, durch essigsaures Kupferoxyd gelbgrün gefällt. Die salpetersaure Mutterlauge von der Darstellung des Körpers enthält Oxalsäure.

Die Zusammensetzung des Produkts von Einwirkung der Salpetersäure auf Guanin war $C_{10}H_5N_7O_{12}$, in 100 Th.:

		Berechnet
C	23,15	23,16
H	1,96	1,93
N	38,00	37,84

und dies entspricht der Formel $C_{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{NO_4}N_5O_2 + \dot{H}\dddot{N}$; also ist es analog dem aus Tyrosin und Salpetersäure erhaltenen Produkt.

7. Wenn das salpetersaure Nitroguanin in sehr verdünntem Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird, so scheidet sich ein voluminöser orangerother Niederschlag aus, der in Ammoniak und Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist. Getrocknet verpufft die kermesrothe Verbindung beim Erhitzen und hinterlässt 59,4 p. C. Ag = 63,8 p. C. $\dot{A}g$. Ihre Zusammensetzung ist

demnach, in Uebereinstimmung mit dem Kohlen- und Wasserstoff-Gehalt $C_{10}{}^{H_4}_{NO_4}\,N_5O_2 + \dot{A}g_3$, in 100 Th.:

		Berechnet
C	11,0	11,03
H	0,7	0,73
Ag	59,4	59,56

XVIII.
Einige Derivate des Naphthylamins.

Nach H. Schiff (Ann. d, Chem. u. Pharm. CI, 90) erhält man folgende substituirte Verbindungen des Naphthylamins:

Jodwasserstoff-Aethylnaphthalidin, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NJ$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}NHJ$,

durch Behandlung des Naphthylamins mit Jodäthyl. Glänzende vierseitige Prismen. Mittelst Bromäthyl liessen sich keine andern substituirten Verbindungen darstellen als die früher (s. dies. Journ. LXIX, 315.) erwähnte.

Naphthylharnstoff, $C_2\,{}^{C_{20}H_7}_{H_3}N_2O_2$, gewinnt man durch Sättigen einer Lösung von Naphthalidin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Platte glänzende biegsame Nadeln, kaum in Wasser, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol löslich; die Lösung giebt mit Oxalsäure einen Niederschlag. Diese Verbindung zersetzt sich von selbst und liefert bisweilen einen harzigen Stoff, dessen weingeistige Lösung durch Säuren violett, durch Alkalien wieder roth wird. Aehnliches Verhalten zeigte das von Sacc aus Krapptinctur dargestellte Reagenspapier.

Bromnaphthylammonium, $C_{20}\left.\begin{matrix}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NBr$, entsteht beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Brombaryum und schwefelsaurem Naphthalidin. Bleibt beim Verdunsten der

alkoholischen Lösung als krystallinischer, wenig in Wasser löslicher Rückstand.

Wird Naphthylamin mit Salpeterschwefelsäure behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit grün und lässt beim Verdünnen mit Wasser rothbraune Flocken fallen, welche der Verf. für Nitronaphthylamin hält, denn sie geben nach Behandlung mit Eisen und Essigsäure eine braune Substanz von der Reaction des Azonaphthylamins (Naphtidins, Seminaphthalidams.)

Das von Piria durch Einwirkung von Eisenchlorid, Goldchlorid und salpetersaures Silberoxyd auf Naphthylamin dargestellte *Naphthameïn* hat der Verf. auch mittelst Platinchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Chromsäure und Chlorzink erhalten. Das indigblaue Pulver enthält weder Metall noch Chlor und besteht aus $C_{20}H_9NO_2$ und erscheint demnach als einfaches Oxydationsprodukt des Naphthalidins, nicht, wie Piria glaubte, aus demselben durch Wasserstoff und Ammoniakverlust entstanden. Der Verf. schlägt deshalb statt des obigen den Namen *Oxynaphthylamin* vor. Dieser Körper wird nicht krystallisirt erhalten, durch schweflige Säure nicht verändert und giebt weder mit Basen noch mit Säuren Verbindungen.

Die von Delbos entdeckte Verbindung, welche er Schwefel-Naphthalidam-Carbamid nennt (s. dies. Journ. XLII, 244.*)), lässt sich leicht direct durch Erhitzen von Naphthylamin mit Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Röhre im siedenden Wasserbad erhalten. Die anfangs rothe Lösung erstarrte nach einigen Stunden zu verfilzten Nadeln, welche, gereinigt, die Zusammensetzung des *Dinaphthylsulphocarbamids* $(C_{20}H_7)H_2N_2C_2S_2$, besitzen. Bei Oeffnen der Röhre entweicht Schwefelwasserstoff und die Entstehung dieser Verbindung findet daher so statt:

$$2.C_{20}H_9N + 2.CS_2 - 2HS = C_{42}H_{16}N_2S_2.$$

*) Wir verbessern hier bei Gelegenheit den Druckfehler im Texte so wie im Register dieses Bandes und im Generalregister zu Band XXXI—LX. Es ist dort fälschlich Lesbos gedruckt statt Delbos.
D. Redact.

XIX.
Ueber die künstliche Bildung des Glycerins.

Von

Ad. Wurtz.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV, (No. 15.) p. 780.)

In meiner Untersuchung über das Acetal und die Glykole (D. J. LXX. 303) sprach ich die Ansicht aus, dass es nach demselben synthetischen Verfahren, nach welchem die Darstellung der Glykole oder zweiatomischen Alkohole gelingt, vielleicht möglich sei, auch Glycerine oder dreiatomische Alkohole künstlich zu bilden. In der That erhält man aus einem Kohlenwasserstoffbromür, $C_nH_{n-1}Br_3$ durch Substitution eines jeden Aequivalents Brom, durch ein Aequivalent Sauerstoff und ein Aequivalent Wasser ein Glycerin, wie folgende Formel zeigt:

$$C_nH_{n-1}Br_3 + H_6O_6 = C_nH_{n-2}O_6 - 3\dot{H}Br.$$

Die Darstellung der Bromüre $C_nH_{n-1}Br_3$ kann auf verschiedene Weise geschehen; ihre Umwandlung gründet sich auf die grosse Verwandtschaft des Broms zum Silber. In der oben citirten Abhandlung gab ich drei Wege an, die Verbindung $C_6H_5Br_3$ darzustellen. Einer dieser bestand darin, das Jodallyl C_6H_5J oder das Jodpropylen von Berthelot mit Brom zu behandeln. Man bringt zur jodhaltigen Flüssigkeit, welche sich in einem langhalsigen Ballon befindet, der mit einer Kältemischung umgeben ist, in kleinen Portionen das $1^1/_2$fache Gewicht Brom. Es scheidet sich Jod in krystallinischer Form aus der erkalteten Flüssigkeit aus, während 3 Aequivalente Brom in die Verbindung C_6H_5 eintreten.

Das erhaltene Produkt ist nach vollständigem Reinigen eine schwere, farblose oder durch eine Spur Jod schwach rosagefärbte Flüssigkeit. Unter $+10^0$ krystallisirt die Verbindung in Form schöner, farbloser Prismen, welche bei 16^0 schmelzen. Sie kann bei 217^0 ohne Veränderung überdestillirt werden.

205 Grm. essigsaures Silberoxyd wurde gemischt mit 115 Grm. dieses Tribromürs, das in seinem 5—6fachen Volumen krystallisirbarer Essigsäure gelöst war. Das erhaltene Gemenge wurde während 8 Tagen im Oelbade auf 120—125° erhitzt. Nach beendigter Reaction wurde der Inhalt des Ballons auf ein Filter gebracht und das Bromsilber mit Aether gewaschen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde bei 140° destillirt und der Rückstand mit Kalk und Aether behandelt. Die ätherische, vollkommen farblose Lösung gab bei Verdunsten im Wasserbade 15,5 Grm. eines gelblichen, neutralen Oels, das abermals der Destillation unterworfen wurde.

Es gingen dabei unter 250° nur einige Tropfen über, der grösste Theil der Flüssigkeit destillirte bei 268°. Das farblose Destillat ist neutral, von schwachem Essigsäuregeruch und schwerer als Wasser, in welchem es in Form einer öligen Schicht untersinkt. Beim Behandeln mit sehr viel Wasser löst es sich auf, auch ist es in jeder Menge in Alkohol und in Aether löslich. Es besteht aus:

	Gef.	$C_{18}H_{14}O_{12}$
Kohlenstoff	49,12	49,5
Wasserstoff	6,60	6,4

Die Formel $C_{18}H_{14}O_{12}$ ist diejenige des Triacetins. Das analysirte Produkt besteht also aus 3 Aeq. Essigsäure und 1 Aeq. Glycerin. 0,647 Grm. dieses künstlichen Triacetins wurde mit Barytwasser verseift, die Flüssigkeit durch einen Strom von Kohlensäure und durch Kochen von überschüssigem Baryt getrennt und durch Schwefelsäure gefällt. Der schwefelsaure Baryt wog 0,974 Grm. Diese Menge entspricht 2,8 oder besser 3 Aeq. Essigsäure.

Um das künstliche Glycerin zu erhalten, wurde Triacetin mit Barytwasser verseift und die von überschüssigem Baryt befreite Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit absolutem Alkohol, dem etwas Aether zugesetzt war, aufgenommen giebt eine Flüssigkeit, welche beim Verdampfen im Wasserbade Glycerin zurücklässt, das in der Leere destillirt wurde. Bei 200° ging eine sehr dicke, vollkommen farblose Flüssigkeit von rein süssem Geschmack über, welche in jeder Menge löslich in Wasser

und Alkohol und unlöslich in Aether war. Diese Flüssigkeit gab bei der Analyse:

$$C = 38{,}5;\ H = 8{,}6$$

die Formel $C_6H_8O_6$ verlangt $C = 39{,}1;\ H = 8{,}6$.

Um auch auf eine andere Reaction seine Identität mit mit Glycerin nachzuweisen, wurde es mit Jodphosphor PhJ_2 behandelt, wobei sich unter sehr lebhafter Einwirkung Jodpropylen bildete.

Ich werde später die Schlüsse, welche sich aus dieser Thatsache ergaben, noch entwickeln. Für den Augenblick genüge die Angabe: dass das Tribromür $C_6H_5Br_3$, welches bei 16° schmilzt und bei 217° siedet, nicht identisch ist mit dem Tribromhydrin. Nach dem Versuch von Berthelot ist dieser letzte Körper eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft schwach raucht und bei 180° destillirt. Wenn nichts desto weniger das feste Tribromür mit dem essigsauren Silberoxyd eine Glycerinverbindung giebt, so muss man ohne Zweifel annehmen, dass es im Augenblicke der Reaction eine moleculäre Veränderung erleidet.

XX.
Ueber das *Colchicum autumnale, L.*

Von

L. Oberlin.

(Compt. rend. 1856 t. XLIII (N. 26) p. 1199.

Dem Verf. gelang es nicht, das Colchicin nach der Methode von Hess und Geiger krystallisirt zu erhalten.

Die wässrige Lösung des unkrystallisirbaren Colchicins färbt sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure intensiv gelb; ist sie bis zu einem gewissen Punkte im Wasserbade concentrirt worden, so entsteht im Wasser ein gelblich weisser Niederschlag. Der gewaschene und gefärbte Niederschlag ist löslich in Alkohol und Aether und

krystallisirt leicht. Man erhält mehr von diesem Produkt, wenn man Salzsäure anwendet und die Reaction freiwillig vor sich gehen lässt; nach einigen Wochen haben sich dann viel nadelförmige krystallisirte Wärzchen gebildet. Diese gaben nach dem Zerreiben und Waschen bei einmaligem Umkrystallisiren ein fast weisses Produkt, während man bei Anwendung von Schwefelsäure schwer Krystalle erhält, denen hartnäckig harzige und färbende Stoffe anhängen.

Dieser krystallisirte Körper ist kein Salz, er ist neutral und die Reagentien zeigen darin keine Spur der zu seiner Darstellung angewendeten Säure an. Der Verf. nennt denselben *Colchiceïn*, da er verschieden von dem Colchicin Hess und Geiger's ist, das ein Gemenge zu sein scheint.

Das Colchiceïn krystallisirt leicht in perlmutterglänzenden Lamellen, ist fast vollkommen unlöslich in Wasser, ertheilt demselben aber einen schwach bittern Geschmack, der sich steigert, wenn das Wasser zum Kochen gebracht wird. Kochendes Wasser löst eine bedeutende Menge auf, welche sich beim Erkalten bald wieder abscheidet. Das Colchiceïn löst sich in Alkohol, Aether, Methylalkohol, Chloroform, welche alle dadurch einen sehr intensiven und anhaltenden bittern Geschmack erhalten.

Die alkoholische Lösung desselben färbt sich durch Zusatz von Platinchlorid, es entsteht aber kein Niederschlag. Reine concentrirte Salpetersäure löst das Colchiceïn, sie färbt sich sehr intensiv gelb, dann veilchenblau, dunkelroth, wird darauf hellroth und nimmt zuletzt wieder die ursprüngliche gelbe Farbe an.

Concentrirte Schwefelsäure giebt eine stark gelbe Lösung, die auch beim Verdünnen mit Wasser ihre Farbe behält, erst nach einiger Zeit wird sie bräunlich. Chlorwasserstoffsäure löst es mit hellgelber Farbe. Essigsäure löst es, ohne sich zu färben.

Das Colchiceïn ist in Ammoniak löslich und krystallisirt bei Verdunsten desselben an der Luft wieder heraus; es ist löslich in Aetzalkali, färbt sich mit Eisenchlorid bleibend grün und wird nicht gefällt durch neutrales oder drei-

basisch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid oder durch Galläpfeltinktur.

Es scheint sich mit Baryt verbinden zu können, denn wenn man gesättigte Lösungen von Barythydrat und von Colchiceïn in Methylalkohol zusammenbringt, bildet sich schnell ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag, der löslich in Holzgeist und selbst in überschüssiger Barytlösung ist.

Das Colchiceïn ist unveränderlich an der Luft und ohne Wirkung auf Lakmuspapier. Beim Erhitzen in einer Röhre im Oelbade wird es anfangs weich und schmilzt dann bei 155°; gegen 200° färbt es sich. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es, wird gelblich und verbrennt ohne Rückstand. Mit Aetzalkali erhitzt entwickelt es ein alkalisch reagirendes Gas. Es ist stickstoffhaltig, wie die Lassaigne'sche Probe zeigte.

Die Elementaranalyse bewies die Gegenwart des Stickstoffs gleichfalls und gab folgendes Resultat:

Berechn.		Gef. im Mittel	
C	62,82	C	62,669
H	6,60	H	6,560
N	4,19	N	4,298
O	26,38	O	26,473
	100,00		100,000

Präexistenz des Colchiceïn in den Samen der Zeitlose. Um sicher zu sein, ob das Colchiceïn nicht durch Einwirkung der Reagentien auf die Substanzen der Zeitlosensamen entstanden sei, wurden diese auf folgende Weise untersucht:

Alkoholisches Extrakt der Samen, das vorher von oel- und stärkemehlartigen Stoffen befreit war, wurde in Alkohol gelöst und mit gut gewaschener Thierkohle entfärbt, nach dem Filtriren wurde die Kohle nochmals mit kochendem Alkohol ausgezogen und beide Filtrate vereinigt. Der nach der Destillation zurückbleibende syrupartige Auszug wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wodurch ein flockiger Niederschlag entstand. In der abfiltrirten Flüssigkeit entstanden nach einigen Wochen die beschriebenen warzenförmigen Krystalle, die aus Alkohol umkrystallirt, sich identisch mit dem Colchiceïn erwiesen.

Durch die Einwirkung der Säuren tritt bei ähnlichen Körpern eine Spaltung und Bildung von Zucker ein, es hätte deshalb in der Mutterlauge, aus welcher das Colchiceïn krystallisirt war, Zucker enthalten sein können. Es konnte jedoch dabei nur eine harzige, in Wasser unlösliche Substanz gefunden werden, die verbunden war mit einem in Alkalien leicht löslichen Farbstoff, der also die Natur einer Säure hatte. Diese harzige Materie ist löslich in Alkohol und in Aether, wird durch Salpetersäure blutroth gefärbt und löst sich mit derselben Farbe in Ammoniak.

Physiologische Versuche. Nach den Versuchen des Prof. Schroff in Wien zeigt schon 0,01 Grm. des nach Geiger und Hess dargestellten Colchicins eine giftige Wirkung auf Kaninchen, das Thier stirbt nach 12—24 Stunden. Grössere Gaben bis zu 1 Grm. bewirken den Tod schon nach 7—8 Stunden.

Wird das Colchiceïn in Dosen von 0,01 Grm. in den Magen injicirt, so stirbt das Thier erst nach 10—12 Stunden; bei 5 Centigr. tritt eine vollständige Lähmung der Glieder ein und es stirbt nach einigen Minuten.

XXI.

Umwandlung der Aldehyde in Alkohole.

Die nachstehenden Mittheilungen von H. Limpricht (Ann. der Chem. und Pharm. CI, 291.) betreffen die Umwandlung des Bittermandelöls in einen zweisäurigen Alkohol, analog dem Glykolalkohol, welchen der Verf. *Benzolalkohol* nennt.

Das aus dem Bittermandelöl entstehende Chlorbenzol (s. dies. Journ. XLV, 130.) ist nicht ein Substitutionsprodukt aus dem Benzoylwasserstoff, sondern das Chlorür eines Alkohols $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, und ihm gebührt daher die Formel $\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ Cl_2 \end{matrix}$. Dafür sprechen folgende Reactionen. Von Natrium

wird das Chlorbenzol selbst im Kochen nicht angegriffen, durch alkoholische Kalilösung dagegen bei 100° in Chlorkalium und Bittermandelöl zersetzt. Trocknes Ammoniakgas ist bei der Destillationstemperatur des Chlorbenzols ohne Wirkung, wässeriges Ammoniak bildet daraus bei 100° Salmiak und Bittermandelöl.

Wenn 1 At. Benzolchlorür und 2 At. Aethernatron (Natriumalkoholat) in alkoholischer Lösung längere Zeit bei 100° in verschlossenen Gefässen erwärmt werden, so bildet sich unter Ausscheidung von Chlornatrium ein Doppeläther, *Aethylbenzoläther*, der bei 211° destillirt, angenehm nach Rosen riecht und aus $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ besteht.

Vermittelst Chlorbenzol und Silbersalzen lassen sich zusammengesetzte Benzolätherarten darstellen und besonders leicht der essigsaure Benzoläther, welcher aus ätherischer Lösung in farblosen Prismen, $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ krystallisirt. Mehrere dieser Aetherarten sollen später beschrieben werden.

Bei Behandlung des Benzoläthers mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 100° bildete sich Acetamid, welches in Lösung blieb und ein beim Erkalten erstarrendes Oel, welches aus Aether schön krystallisirte und alle Eigenschaften des Hydrobenzamids besass. Darnach scheint die letztere Verbindung die rationelle Formel $N_2 \left\{\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right.$ zu besitzen, d. h. *Tribenzolamin* zu sein.

Das Stilben, $C_{28}H_{12}$, hat die Zusammensetzung des Radikals Benzol $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\}$ und das Benzoïn ist vielleicht der Benzoläther $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} O_4$.

Rein konnte der Benzolalkohol bis jetzt noch nicht dargestellt werden, weil er sehr leicht in Bittermandelöl und Wasser zerfällt. Aber der Verfasser ist zur Zeit noch mit der Darstellung desselben beschäftigt.

XXII.
Notizen.

1) *Ein neuer Stoff in den Pappelknospen.*

Wenn nach W. Hallwachs (Ann. d. Chem. u Pharm. CI, p. 372) die Knospen von *Populus nigra* oder *dilatata* mit Kalkwasser ausgekocht werden, so scheidet sich aus der colirten Lösung bei Uebersättigung mit Salzsäure eine gelblich-braune Masse aus, die durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser vorläufig und durch Fällung der Lösung mit Bleizucker und Zersetzen des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff vollständig gereinigt wird. Aus der erkaltenden wässrigen Lösung scheiden sich weisse flimmernde Blättchen aus, die geschmacklos sind, in 1998 Th. kaltem Wasser, in 44 Th. Aether von 20° C., leicht in heissem Wasser, Alkohol und Alkalien sich lösen. Bei 180° schmelzen sie, über 200° zersetzen sie sich. Ihre Lösung reagirt stark sauer.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit strohgelber Farbe, bei Zusatz von einer Spur Salpetersäure dunkelcarmoisinroth, syrupsdicke warme Chlorzinklösung mit dunkel-violettrother, Salpetersäure von 1,05 spec. Gewicht mit gelber Farbe, im letztern Fall, wie auch bei der heftigen Einwirkung von concentrirter Salpetersäure ist in der Lösung Pikrinsäure.

Barytwasser oder verdünnte Salzsäure zersetzen die Substanz unter Bildung von Zucker.

Die procentige Zusammensetzung ist:

C	62,560	62,440
H	5,799	5,949

Ueber die Constitution ist noch nichts Genaueres ermittelt.

2) *Ueber Caseïn.*

Wenn nach A. Völckel (*Report of the 25. Meeting of the British Associat.* Septbr. 1855, p. 73) Milch mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt wird, so scheidet sich coagulirtes Caseïn fast vollständig aus. Dasselbe besteht nach dem Auswaschen und Behandeln mit Alkohol und Aether in 100 Theilen aus:

C	50,97
H	7,43
N	15,09
O	17,99
S	1,15
P	0,39
Asche	6,98

Die Asche bestand wesentlich aus phosphorsaurem Kalk und es war daher zweifelhaft, ob überhaupt Phosphor in anderer Verbindung vorhanden sei.

Es wurde daher dieses unreine Caseïn in verdünntem Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser und der Behandlung mit Alkohol und Aether bestand es, bei 110° C. getrocknet, aus:

C	53,43
H	7,12
N	15,36
O	21,92
S	1,11
P	0,74
Asche	0,32

Mehre Analysen mit zu verschiedenen Zeiten dargestelltem Präparat zeigten stets einen Phosphorgehalt von 0,5—5,75 p. C.

Die Methode zur Ermittlung des Phosphor- und Schwefelgehalts bestand in dem Eintragen eines Gemenges von 1 Th. Caseïn mit 6 Th. eines Gemisches von $\dot{N}a\ddot{C}$ und $\dot{K}\dddot{\dot{N}}$ in einen rothglühenden Silbertiegel und Fällung der in Salzsäure gelösten Schmelze zuerst mit Chlorbaryum, dann mit Ammoniak und Magnesiasalz.

3) *Voluminometrische Bestimmung des Werthes von Cochenille.*

Die häufigen Verfälschungen der Cochenille mit Schwerspath, Beinschwarz, Talk und Bleiweiss, mit schon erschöpften und wieder untergemischten Insekten haben mancherlei Prüfungsmethoden hervorgerufen, welche alle Manches zu wünschen übrig lassen. Dr. F. Penny schlägt eine neue vor (*Report of the* 25. *Meeting of the British Associat.* Septbr. 1855, p. 68), welche zwar auch noch nicht alle Anforderungen erfüllt, aber doch vergleichsweise brauchbar und schnell ausführbar ist. Sie beruht auf der leichten Oxydation des rothen Farbstoffs in alkalischer Lösung mittelst rothen Blutlaugensalzes.

Man behandelt 20 Gran Cochenille in gelinder Wärme mit 1 Unze Wasser und $^1/_2$ Unze Kalilauge, fügt nach der völligen Lösung des rothen Farbstoffs noch 1 Unze kaltes Wasser zu und lässt erkalten. In diese Lösung tropft man aus einem Alkalimeter von einer Lösung von 5 Gran reinen und trocknen Kaliumeisencyanids so lange, bis die Lösung ihre Purpurfarbe verloren und gelbbraun geworden, was man am besten in herausgenommenen Tropfen auf weisser Unterlage erkennt. Die Anzahl verbrauchter Grade des Alkalimeters bezeichnet den Werth der untersuchten Cochenille, wobei freilich vorausgesetzt wird, dass nichts anderes als der Farbstoff des Insekts reducirend auf das Kaliumeisencyanid wirkt. Man weiss aber bis jetzt noch nichts von den Substanzen, welche Kali aus der Cochenille auszieht, und daher könnte diese Methode höchstens zu vergleichenden Versuchen mit ächter Cochenille dienen, nie bei solchen, die mit andern in Kali löslichen organischen Substanzen verunreinigt sind.

---

4) *Mineralsubstanzen als Pigmente.*

Nach Th. H. Rowney (*Report of the* 25. *Meeting of the British. Associat.* Septbr. 1855, p. 70) wendet man zwei Mineralsubstanzen als Pigmente schon seit langer Zeit an,

ohne ihre Zusammensetzung zu kennen, nämlich Indisch-Roth und rohe Siena.

Das Indisch-Roth kommt als dunkelrothes gröbliches Pulver von 3,843 spec. Gewicht aus dem persischen Meerbusen und besteht aus $\dddot{F}e\dddot{S}i$, entspricht also in seiner Zusammensetzung dem Xenolith.

Das Mineral „rohe Siena" kommt aus Siena, ist bräunlich gelb, weich und erdig, von 3,46 spec. Gewicht und besteht aus wasserhaltigem kieselsauren Eisenoxyd mit etwas Thonerde:

$$\left.\begin{matrix}\dddot{F}e\\ \dddot{A}l\end{matrix}\right\}_4\dddot{S}i + 6\dot{H}.$$

Der Verf. schlägt dafür den Namen „Hypoxanthit" vor. Das Mineral steht in nächster Beziehung rücksichtlich seiner Zusammensetzung zum Opalin - Allophan und Schrötterit.

Der Verf. hat auch eine braune Malerfarbe untersucht, die aus Cassel in den Handel kommt und aus einer organischen Säure, $C_{54}H_{20}O_{24}$, mit 6 p. C. erdiger Stoffe besteht. Sie soll aus Torflagern ausgebeutet werden, ist sehr löslich in Alkalien und bildet Salze mit verschiedenen Metalloxyden. Der Verf. schlägt für dies Mineral den Namen „Vandykit" vor.

---

5) *Gewinnung der schwefelsauren Alkalien aus den Alaunen.*

Da bei der Darstellung der Alaune der wesentliche Zweck die Gewinnung eines reinen Thonerdesalzes ist, wozu sich in der That der gewöhnliche Kali- oder Ammoniak - Alaun zufolge seiner leichten Krystallisirbarkeit am besten eignet und da bei der Anwendung der Alaune in der Regel das schwefelsaure Alkali verloren geht, so macht Frankland (*Report of the* 25. *Meeting of the British Associat.* Sept. 1855, p. 62) zur Wiedergewinnung des werthvollen Alkalisulphats den Vorschlag, den Alaun, z. B. Ammoniakalaun, in heissem Wasser gelöst, mit dem aus Gaswässern entwickelten Ammoniakgas zu behandeln, die

ausgefällte basisch-schwefelsaure Thonerde in neutrales Salz durch Schwefelsäure umzuwandeln und die Lösung des schwefelsauren Alkalis zur neuen Bereitung von Alaun zu verwenden oder abzudampfen und das Sulphat zu krystallisiren. Man erhält aus jeder Tonne Alaun ungefähr $^1/_3$ an Sulphat.

---

6) *Die Enthärtung von Wasser.*

Nach einer Mittheilung von D. Campbell (*Report of the* 25. *Meeting of the British Associat.* Sept. 1855, p. 54) hat Dr. Clark ein einfaches Verfahren angewendet, um hartes Wasser weich zu machen, welches auf den Wasserwerken von Plumstead, Woolwich und Charlton schon jetzt im Grossen im Gebrauch ist.

Es sind besonders die Wässer aus Kalkformationen und dem bunten Sandstein, welche zufolge ihres Gehalts an saurem kohlensauren Kalk sehr hart sind. Diese lassen sich einfach durch Zusatz von Kalkmilch enthärten, wodurch die freie Kohlensäure entfernt und der Kalk niedergeschlagen wird. Ausser der Weichheit erlangt das so behandelte Wasser aber auch noch eine andere Eigenschaft, welche für die Erhaltung desselben von Wichtigkeit ist. Es kann nämlich alsdann Monate lang der Sonne und dem Lichte ausgesetzt werden, ohne dass sich darin Conferven bilden, was sonst sehr schnell geschieht. Auf Kosten der Conferven bilden sich kleine Insekten und das Wasser geht dann völlig in Fäulniss über. Die Ursache der Conferventwickelung schreibt der Verf. hauptsächlich dem Gehalt an Kohlensäure zu, weniger der sogenannten organischen Materie.

---

7) *Bestimmung des Chlors in stickstoffhaltigen organischen Substanzen.*

Wenn in organischen stickstoffhaltigen Körpern Chlor bestimmt werden soll durch Glühen mit kohlensaurem Natron, so bildet sich sehr häufig auch Cyan und aus der Lösung gefälltes Chlorsilber ist mit Cyansilber vermischt. Dr. Neubauer und Kerner (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, p. 344) verfuhren daher bei der Analyse solcher Verbindungen derartig, dass sie zu der mit kohlensaurem Natron gemengten Substanz etwas Mischung von 1 Th. salpetersaurem Ammoniak mit 4 Th. $\dot{Na}\ddot{C}$ zusetzten, glühten, die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung durch Silbersalz fällten und den geglühten Silberniederschlag, der Paracyansilber enthielt, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zersetzten. Aus der schwefelsauren Lösung wurde dann das Chlor wieder durch Silbersalz gefällt.

Die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens prüften die Verf. durch directe Proben mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Chlornatrium und Cyankalium und erhielten dabei hinreichend zuverlässige Resultate, in denen stets nur ein kleiner Ueberschuss an Chlor sich ergab (nämlich 0,04 p. C. und 0,12 p. C.).

Es ist begreiflich, dass man auf diese Art auch Cyan gleichzeitig mit dem Chlor ermitteln kann, wenn das gemengte Silbersalz, bei 100° getrocknet, vor dem Glühen gewogen und nach der Ermittelung des Chlors aus der Differenz berechnet wird. Und dass man dabei auch zuverlässige Resultate erhält, davon haben sich die Verf. ebenfalls durch directe Versuche überzeugt.

---

8) *Ueber das Meteoreisen von Xiquipilco.*

Ueber dieses Eisen, worüber jüngst auch Bergemann Mittheilung gemacht (s. dies. Journ. LXXI, p. 58), giebt Dr. G. Jordan folgende Notizen (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, 356):

Dies in seinen Besitz durch G. A. Stein gelangte Stück von $5^1/_2$ Pfund war birnförmig gestaltet, $6^1/_2$ Zoll lang und 3, resp. $2^1/_2$ Zoll dick, auf der Oberfläche mit einer dem Brauneisenstein ähnlichen Rinde überzogen, die hie und da Tröpfchen von Eisenchlorid bedeckten. Beim Anätzen einer frischen Schnittfläche zeigten sich die Widtmannstätt'schen Figuren sehr schön. Das Eisen war nicht passiv.

Die Analyse der Feilspähne dieses Meteoriten hat Nason in Wöhler's Laboratorium angestellt mit folgendem Ergebniss Beim Auflösen in verdünnter Salzsäure entwickelte sich fast nur Wasserstoff, ein Geruch nach Schwefelwasserstoff war kaum bemerkbar. Es blieb 0,216 p.C. unlöslicher Rückstand, der wesentlich aus Phosphornickeleisen bestand. Es wurden folgende procentige Bestandtheile gefunden:

Eisen	90,133
Nickel und etwas Kobalt	7,241
Phosphor	0,376
Schwefeleisen	Spur
Unlösliches	0,216
Verlust	2,034
	100,00

Der Verlust besteht grossentheils aus Sauerstoff, da die Spähne etwas gerostet waren.

Die Analyse stimmt also nahe mit der von Pugh (s. dies. Journ. LXIX, 309) überein.

---

9) *Neue Bildungsweise des Silberoxyduls.*

Die bekannte Schwärzung des gelben arsenigsauren Silberoxyds beim Erwärmen für sich oder mit Kalilauge beruht nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 363) auf einer Bildung von Silberoxydul. Um die Einwirkung vollständig zu erhalten, muss längere Zeit und zu wiederholten Malen mit Natronlauge gekocht und dann sorgfältig ausgewaschen werden.

Das schwere schwarze Pulver erscheint getrocknet graulich und wird unter dem Polirstahl metallglänzend.

Es ist ein Gemenge von Silber und Silberoxydul und entsteht so: $\dot{A}g_3\dddot{A}s = \bar{\dot{A}}g$, Ag und $\dddot{\dot{A}}s$. Geglüht verliert es 2,4 p. C. Sauerstoff, reines Silberoxydul würde **3,56** p. C. verlieren müssen. Mit Salzsäure oder Blausäure giebt es Chlor- oder Cyansilber und Silber, in Salpetersäure löst es sich leicht zu Oxydsalz unter Entwicklung rother Dämpfe.

Erhitzt man arsenigsaures Silberoxyd für sich, so schwärzt es sich, später entwickelt sich arsenige Säure und aus dem Rückstand zieht Ammoniak arsensaures Silberoxyd aus. Dieser Process erklärt sich so:

$$2\dot{A}g_3\dddot{A}s = \dot{A}g_3\dddot{\dot{A}}s, \bar{\dot{A}}g, Ag \text{ und } \dddot{A}s.$$

Wenn gewöhnliche arsenige Säure zur Bereitung des Silbersalzes genommen wurde, erhielt man ein antimonhaltiges Präparat. Es wurde daher eine Lösung von arseniger Säure in Ammoniak bis zur Verflüchtigung des weissen Ammoniaks und Ausscheidung eines grossen Theils der Säure gekocht, die Lösung mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd versetzt, vom ersten gelblichmeisten antimonhaltigen Niederschlag abfiltrirt und dann das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Der anfangs flockige gelbe Niederschlag wird beim Erwärmen schwer und pulvrig.

Die Beobachtung Hirzel's bestätigte sich, dass aus einer Auflösung von arseniger Säure in Ammoniak nach dem ersten Ausscheiden von Ammoniaksalz, beim freiwilligen Verdunsten tafelförmige, perlmutterglänzende Segmente von Oktaëdern der reinen arsenigen Säure auskrystallisiren.

---

12) *Titaneisen von der Küste Mersey.*

In dem Sand der westlichen Küste von Mersey, namentlich zwischen Seacombe und New-Brighton, finden sich, wie schon lange bekannt, beträchtliche Mengen Titaneisen, welches von der Zersetzung der in einem über der Küste 30 — 40 Fuss hoch gelegenen Thonlager befindlichen Granitblöcke herrührt. Diese sind erratische und

befinden sich auf buntem Sandstein, sie sind zum Theil sehr gross, zum grössten Theil aber nur von wenigen Pfunden Gewicht, manche ganz hart und schwarz gefleckt, andere grün und zerbröckelt oder völlig zersetzt. Die Krystalle des Titaneisens sind schwarz und lassen sich mittelst des Magnets leicht aus dem Sand ausziehen. Ihre Zusammensetzung scheint sehr schwankend. Nach der Analyse einiger von 4,82 spec. Gewicht und sehr magnetisch bestehen sie aus:

$\ddot{Ti}$	13,20
$\dot{Fe}$	31,10
$\dddot{\bar{Fe}}$	42,08
$\dddot{\bar{Al}}$	8,62
$\dddot{Si}$	4,02
	99,02

Daraus zieht J. B. Edwards (*Report of the* 25. *Meeting of the British Associat.* Sept. 1855, p. 61) die Formel:

$$2\dot{Fe}\ddot{Ti},\ 3\dddot{\bar{Fe}}\dot{Fe},\ \dddot{\bar{Al}},\ \dddot{Si},$$

das soll wohl heissen ein Gemenge von titansaurem Eisenoxydul mit Magneteisenstein und einem Thonerdesilicat.

---

10) *Ueber die Umwandlung des Gusseisens in Stahl*

erhielt Pelouze (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 10) p. 518) von Ch. Tissier folgende Mittheilung:

Das Gusseisen wird durch kohlensaures Natron zuerst in Stahl und endlich in Schmiedeeisen umgewandelt. Diese Reaction erklärt den Umstand, dass die eisernen Retorten, in welchen das Natrium dargestellt wird, sich nicht mit Kohlenstoff verbinden, obwohl sie mit ihrem an Kohlenstoff reichen Inhalt bis zum Rothglühen erhitzt werden.

---

11) *Wirkung des Meerwassers auf die hydraulischen Mörtel.*

Vicat (*Compt. rend.* 1856. *t. XLII.* (No. 25.) pag. 1200) theilt, je nach der Wirkung des Meerwassers auf die hydraulischen Cemente diese in folgende 3 Klassen:

1) Diejenigen, welche durch die Einwirkung des Meerwassers keine chemische Veränderung erleiden und folglich keines schützenden Ueberzuges bedürfen.

2) Solche, welche nur durch einen solchen Ueberzug vor der Einwirkung geschützt werden.

3) Cemente, auf welchen diese Ueberzüge sich nicht erhalten und die durch Einwirkung des Meerwassers allmählich zerstört werden.

Die Cemente der ersten Klasse können im Laboratorium auf ihr Verhalten gegen natürliches oder künstliches Meerwasser untersucht werden; anders verhält es sich mit denen der 2ten und 3ten Klasse. Ihre Zerstörung bewirken in der Länge der Zeit ausser den Bestandtheilen des Meerwassers vorzüglich das vegetabilische und thierische Leben, welches sich im Meere findet.

Der Verf. hat untersucht: 1) die vulkanischen Puzzolanen von Rom, Neapel oder aus Frankreich, 2) die künstlichen Puzzolanen aus den verschiedensten Thonarten, von Ziegelthon bis zum feuerfesten weissen Thon, 3) die jetzt im Handel vorkommenden Cemente und endlich 4) verschiedene Varietäten des hydraulischen Kalks und gefunden, dass unter diesen verschiedenen Produkten keins absolut der Wirkung des Meerwassers widersteht.

Der Verf. bewahrt seit 10 Jahren im Meerwasser unter den ungünstigsten Umständen Silicate auf und fand ihre physikalische Cohäsion vollkommen unverändert, während ihre chemische Zusammensetzung verändert und aller angreifbare Kalk durch Magnesia und Kohlensäure ersetzt ist, wie folgende Beispiele zeigen:

Ursprüngliche Zusammensetzung der Silicate vor ihrem Einlegen in Meerwasser.

I.	Kalk	13,90	99,98
	Kieselsäure	55,65	
	Thonerde u. Spuren von Eisen	30,43	
II.	Kalk	13,04	99,99
	Kieselerde	42,64	
	Thonerde u. Spur von Eisen	28,31	
	Magnesia	2,00	
	Sand	14,00	

Zusammensetzung der Silicate nach vollständiger Umwandlung:

I.	Kalk, verbunden mit Puzzolane	2,23	99,32
	Kohlensaurer Kalk	3,87	
	Magnesia	7,42	
	Puzzolane	85,80	
II.	Kalk, verbunden mit Puzzolane	2,43	99,97
	Kohlensaurer Kalk	2,61	
	Magnesia	6,37	
	Puzzolane	88,56	

In beiden Fällen blieb das Wasser unberücksichtigt.

---

12) *Indirecte Ermittelung der Phosphorsäure in Gesteinen.*

Nach Prof. Daubeny (*Report of the* 25. *Meeting of the British Associat.* Septbr. 1855, p. 55) kann man den sonst nicht bestimmbaren Gehalt eines Gesteins an Phosphorsäure dadurch ermitteln, dass man Samen in das fein pulverisirte und zugerichtete Gestein einlegt und wachsen lässt und nachher die Zunahme der Samen an Phosphorsäure bestimmt. Es versteht sich von selbst, dass in einer Anzahl Samen deren Phosphorsäuregehalt vorher bestimmt war.

Nach diesem Verfahren fand der Verf., dass in Kalken, Oolith, Magnesiakalkstein, rothem Sandstein und andern Gesteinen mit organischen Ueberresten die Anwesenheit von Phosphorsäure stets nachweisbar war, dagegen nicht in den untersten silurischen Schichten. Und daraus schlisst der Verfasser, dass man mittelst dieses Verfahrens einen Schluss auf das geologische Alter der Gesteinsart machen könne, insofern eine von Phosphorsäure freie Gebirgsart nothwendig vor der Existenz organischer Wesen gebildet sein müsse, während eine ihrem äusseren Ansehen nach primitive krystallinische Gesteinsart, wenn sie Phosphor-

säure enthalte, wie z. B. die von Connemora in Irland, zu jüngeren gerechnet werden müsse.

Darnach scheint der Verf. die schwerlich haltbare Vorstellung zu haben, als ob auf der Erde keine Phosphate existirt hätten, die nicht an organische Wesen gebunden waren.

---

13) *Darstellung des Aethylamins mit Hülfe von Harnstoff.*

Nachstehende Methode, als eine reiche Ausbeute gewährend, empfiehlt D. K. Tuttle (Ann. d. Chem. und Pharm. CI, 288) zur Darstellung des Aethylamins:

Man unterwirft ein Gemenge von 1 Th. Harnstoff mit 5 Th. ätherschwefelsaurem Kalk und einem Ueberschuss von Aetzkalk der trocknen Destillation und leitet die Gase in eine Vorlage, die Salzsäure enthält. Der Inhalt der Vorlage wird zur Trockne gedampft, mit Alkohol ausgezogen, um vom Salmiak zu trennen, und das aus Alkohol krystallisirende zerfliessliche Salz mit Alkali zersetzt. Das hierbei entweichende Aethylamin verdichtet man in einer Kältemischung oder fängt es in irgend einer Säure auf.

Es ist nicht zweckmässig, statt des schwefelweinsauren Kalks das Kalisalz anzuwenden, wenigstens erhielt der Verf. im letztern Falle ungünstige Resultate. Die Salze müssen ferner gut getrocknet werden, sonst geben sie beim Mengen einen Teig, und daher ist es besser, erst den Harnstoff mit dem Kalk zu vermischen und darnach das Kalksalz hinzuzufügen.

XXIII.

Photochemische Untersuchungen.

Von

R. Bunsen und **H. Roscoe.**

(Pogg. Ann. XCVI, 373 und C, 43 und 481.)

(Mit Abbildungen auf Tab. I.)

Der erste Theil dieser Abhandlung ist der Widerlegung der von Dr. Wittwer (Pogg. Ann. XCIV, 597) veröffentlichten Resultate über Versuche, betreffend die Einwirkung des Lichts auf Chlorwasser, gewidmet. Wittwer glaubte gefunden zu haben, dass „bei gleicher Beleuchtung die gebildete Salzssäure der Stärke des angewendeten Chlorwassers und die Aenderung des letzteren dem Produkt aus der Lichtquantität, der Chlorwasserstärke und der Zeit proportional sei.“ Die mit der Theorie sehr gut übereinstimmenden Versuchszahlen, welche W. mittheilt, haben die Verf. in Versuchen, die sie ganz genau nach W.'s Vorschrift anstellten, nicht erhalten und zufolge der theoretischen Betrachtungen, die sie anstellen, ist dies auch ganz erklärlich. Denn wenn W. die Anwesenheit von Salzsäure bei der Zersetzung des Chlorwassers für indifferent erklärt, so ist dies sehr auffallend und mit dem sonst wohlbekannten Einfluss aller andern Stoffe, welche chemisch in Wechselwirkung tretende Körper umgeben, nicht wohl zu vereinigen. Die Verf. haben dann auch durch directe Versuche gerade das Gegentheil gefunden, und ein Gleiches gilt von der behaupteten Proportionalität der wasserzersetzenden Wirkung des Chlorwassers mit der Dauer und Intensität der Bestrahlung und der Stärke desselben.

Einen Aufschluss darüber, wie die Versuche des Dr. W. mit den ihrigen in so schreiendem Widerspruch stehen konnten, haben die Verf. während ihrer Experimente nicht erhalten. Aber sie verwerfen von vornherein die Methode,

mittelst deren W. zu den Zahlenresultaten gelangt ist. Letzterer bediente sich nämlich des Gay-Lussac'schen Verfahrens mittelst arseniger Säure und Indigo, welches bekanntlich besonders in verdünnten Chlorlösungen sehr unzuverlässige Resultate giebt, und hat auch selbst die aus der Diffusion und Gasabsorption entspringenden Fehlerquellen während seiner Operationen gänzlich unberücksichtigt gelassen. Es bleibt daher ein seltsames Spiel des Zufalls, dass W.'s Zahlen der Versuche trotz der fehlerhaften Methode so gut mit den Zahlen seiner Theorie übereinstimmen. Bei ihren Versuchen, welche die Verf. zur Controle der W.'schen anstellten, haben sie sich natürlich nicht auch der Gay-Lussac'schen Methode bedient, sondern der schon früher von Bunsen angegebenen jodometrischen, die sie auch in den nachstehenden Experimenten über die chemische Einwirkung des Lichts und deren Maassbestimmung anwendeten.

Das Verfahren Draper's, welcher zuerst die chemischen Wirkungen des Lichts an einem Gemenge von Chlor und Wasserstoff zu messen versucht hat (Philos. Magaz. XXIII, 401), konnten die Verf. wegen seiner Unvollkommenheit nicht beibehalten, wiewohl auch sie jenes Gemenge seiner grossen Empfindlichkeit halber zum Ausgangspunkte ihrer Versuche wählten. Die grosse Schwierigkeit, welche Draper nicht überwunden, bestand in der Herstellung eines völlig chemisch reinen Gemenges gleicher Volumina der beiden Gase und dies gelang auf dem Wege, welchen Draper irrthümlich als nicht zum Ziele führend bezeichnete, nämlich durch Elektrolyse wässriger Salzsäure.

Wenn durch den Strom von drei oder vier der bekannten Kohlenzinkelemente Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht zerlegt wird, so sättigt sich zuerst die Flüssigkeit mit Chlor, dann aber tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem statisches Gleichgewicht zwischen den absorbirten und den aus der Lösung entweichenden Gasen herrscht, vorausgesetzt, dass Temperatur und Druck nicht wechseln und die Lösung nicht bis zu einem gewissen Grade an Chlorwasserstoff erschöpft ist. Die Zusammensetzung des absorbirten Gasgemenges wechselt mit der Temperatur

die des freien ist für jede Temperatur gleich und besteht aus 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff, wenn nicht während des Durchströmens Veränderungen im Druck und Temperatur eintreten. Von der Richtigkeit dieser constanten Zusammensetzung des freien Gases nach erlangtem Gleichgewicht, mochte dasselbe bei verschiedenen Stromstärken mit Kohlenpolen oder Platinpolen gewonnen sein, haben sich die Verf. durch eine Reihe Analysen überzeugt, aus denen zugleich einleuchtet, dass das Gas weder freies Sauerstoffgas, noch eine andere Oxydationsstufe des Chlors enthielt. Denn hätte sich z. B. durch Wasserzersetzung neben dem Chlor und Wasserstoff noch Sauerstoff entwickelt, so hätte das Volum des Wasserstoffs weder zu dem des Chlors, noch zur Summe von Chlor und Sauerstoff in dem Verhältniss von 1 : 1 stehen können. Wäre aber neben Wasserstoff unterchlorige Säure vorhanden gewesen (also 4 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Cl + 1 Vol. O = 2 Vol. $\dot{Cl}$), so hätte in diesen 6 Vol. bei der Titrirung eine Jodmenge gefunden werden müssen, die 4 Vol. Chlor entspricht, denn 2 Vol. $\dot{Cl}$ machen so viel Jod frei, als 4 Vol. Cl. Die Titrirung ergab aber nicht 4, sondern 3 Vol. Chlor auf 6 Vol. Gasgemenge.

Eine zweite wichtige Frage war die nach der Unempfindlichkeit des Gasgemisches im Dunkeln bei der gewöhnlichen Temperatur. Versuche, in denen die Gasgemenge von 2 bis 21 Stunden im Dunkeln aufbewahrt wurden, lehrten, dass eine Verminderung im Chlorgehalt bis zu $1\frac{1}{2}$ p. C. eintrat. Wenn diese Grösse nicht auf kleinen Beobachtungsfehlern beruht, so ist sie für die photochemischen Messungen nach den Verf. so verschwindend klein, dass sie ohne Schaden vernachlässigt werden kann. —

Nachdem diese und eine Reihe anderer, die verschiedenen Einflüsse auf das empfindliche Gasgemisch betreffenden Fragen durch vorläufige Versuche zur Zufriedenheit erledigt waren und die Verf. die Gewissheit gewonnen hatten, in dem elektrolytischen Chlorknallgas ein im Dunkeln unveränderliches, constant zusammengesetztes und für das

Licht sehr empfindliches Gasgemisch zu besitzen, schritten sie zu den Maassbestimmungen, welche in dem nachstehend beschriebenen Apparat ausgeführt wurden. (S. Taf. I. Fig. 1.)

In einem eigens für diesen Zweck geblasenen Glasrohr *a* wird Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht durch zwei Kohlenpole elektrolysirt. Diese sind aus älteren oft gebrauchten Kohlencylindern in Gestalt von Stäben oder Platten geschnitten, mit Königswasser ausgekocht und stark in einem Chlorstrom geglüht. An sie sind die den Strom zuleitenden und in *a* eingeschmolzenen Platindrähte *bb* derartig befestigt, dass die Drähte in kleine mit Nähnadeln gebohrte Oeffnungen stark eingezwängt und an der Berührungsstelle mit geschmolzenem Wachs überzogen sind. Um aber auch die Drähte ausserhalb der Kohle gegen die Einwirkung des Chlors zu schützen, schiebt man über dieselben, so weit sie nur irgend von der Flüssigkeit berührt werden, einen hohlen dünnen Glasfaden, der durch langsames Erhitzen fest aufschmilzt und an der die Kohle berührenden Stelle zu einem Knopf verdickt wird. Die Kohlenpole müssen stets von der zu elektrolysirenden Flüssigkeit bedeckt sein, sonst bewirken sie die Vereinigung des entstandenen Chlors und Wasserstoffs und zwar zuweilen mit Explosion.

In die trichterförmige Erweiterung *g* des Rohrs *a*, in welcher das Ende *f* des Gasableitungsrohrs eingeschliffen ist, wird zur grösseren Dichterhaltung etwas Wasser gegossen. Das Gas kann, wie die Zeichnung veranschaulicht, entweder den Weg von *f* durch den mit Wasser versehenen Waschapparat *w*, das Insolationsgefäss *i*, das Scalenrohr *ss* in das Verdichtungsgefäss *E*, oder durch das kleine mit Wasser gefüllte Manometerrohr *m* und die Flasche *F* in das Verdichtungsgefäss *G* nehmen, je nachdem der Glashahn *h* offen und das Rohr *p* in *F* tief untergetaucht ist oder das Gegentheil stattfindet. Ist nämlich die Summe der Drucksäulen *rr* und *vv* grösser als die von Säulen in *w i* und *l*, so geht das Gas diesen letztern Weg bei offenem Hahn, vermindert man aber durch Höherziehen der Röhre *p*, welche in dem luftdichten Kautschuckverschluss *t* auf und nieder beweglich ist, den

Druck, so geht das Gas durch *F* nach *G*. Während der Füllung des Apparats mit Gas ist es zweckmässig, das Rohr *p* in *F* so einzustellen, dass die kleinste Verschiebung desselben zum Wechsel des Gaslaufs hinreicht, damit man es leicht abwechselnd den einen und andern Weg nehmen lassen und so alle Luft aus dem Apparate entfernen könne. Es bedarf zur Sättigung der 6 — 8 Grm. Sperrwasser mit dem Chlorknallgas und zur Herstellung des freien Gasgemenges im reinen Zustande eines Durchleitens von 3—6 Tagen, und da, wie der Augenschein lehrt, das Gasgemenge in den verschiedenen Theilen des Apparats unter verschiedenem Druck steht, so ist es von Wichtigkeit, dass dieser sich nicht ändere, damit nicht das freie Gas eine Aenderung erfahre. Denn geschähe dies, so würde es oft einer neue Durchleitung des Gases von mehreren Tagen bedürfen, ehe das statische Gleichgewicht hergestellt ist. Um den Druck nun constant zu erhalten, sowohl während der Beobachtung, wo der Hahn *h* geschlossen ist, als während der zwischen den einzelnen Versuchsreihen liegenden Zeit, legt man die Wippe des Gyrotropen *D* so, dass der Strom durch das sehr schwach angesäuerte Wasser des Gefässes *d* gehen muss, ehe er in *a* eintritt, und dadurch hier nur eine ganz schwache Gasentwicklung hervorruft. Diese ist ausreichend, um das Gas in *a* und *w* unter den frühern Verhältnissen zu erhalten und der Ueberschuss des Gases entweicht durch *F* nach *G*.

Die Zersetzungszelle *a* fasst auf einmal nicht die zur Lieferung einer grössern Gasmenge hinreichende Quantität Salzsäure, denn wenn der Gehalt der letztern an Chlorwasserstoff von 30 auf 23 p. C. herabgesunken ist, wird das Chlorknallgas zu vergleichenden Beobachtungen unbrauchbar. Um nun zur erforderlichen Zeit die Zersetzungszelle wieder mit Salzsäure zu versehen, wird dieselbe nach Absperrung des Hahnes *h* eingefüllt und nun während einer Stunde das Gas zuerst den Weg durch das Gefäss *G* geführt, dann durch das Insolationsgefäss. Wenn dieses etwa 7 C. C. Inhalt hat und 1,8 Grm. Wasser enthält, so müssen, ehe das constant bleibende Maximum der Lichtwirkung auf das Gasgemisch erreicht wird, mehr als

6000 C. C. Chlorknallgas durchgeleitet sein, und nach Durchströmung von 2000 C. C. beginnen erst die ersten constanten Lichtwirkungen.

Es ist aber auch nicht minder wichtig, das zu messende Gas vor jeder Volumveränderung durch strahlende Wärme zu schützen, denn ein Raumtheil der Scale beträgt $^1/_{7430}$ Volum des gesammten mit Chlorknallgas gefüllten Raums und das Instrument ist demnach ein empfindliches Luftthermometer, da sich die Wassersäule der Scale für 0,0366° C. um 1 Theilstrich ausdehnt. Um nun das 2—3 C.C. Wasser fassende und aussen bis zur Höhe des Wasserstandes geschwärzte Insolationsgefäss gegen strahlende Wärme zu schützen, wird es in die inwendig geschwärzte Kapsel *c* des Metallschirmes *bb* gebracht, mit dem gleichfalls inwendig geschwärzten Deckel *d* bedeckt und die (siehe Taf. I. Fig. 2) seitlichen Schlitze verstopft man mit schwarzer Schafwolle. Der Lichtstrahl, welcher durch die Oeffnung des Metallschirms das Insolationsgefäss treffen soll, passirt von seiner Quelle aus zuerst das Rohr des Schirms *L*, dann eine Convexlinse *M*, hierauf einen mit Wasser gefüllten und mit Spiegelplatten geschlossenen, 3—3½ Zoll langen Glascylinder *N*, und endlich die farblosen Glimmerblättchen, mit welchen die Oeffnung von *bb* bedeckt ist.

Durch die beschriebenen Vorrichtungen sind folgende für die Erlangung vergleichbarer Maassbestimmungen erforderliche Bedingungen erfüllt:

1) Das zur Insolation bestimmte Gas ist frei von jeder fremden Beimengung und besteht genau aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff;

2) es kommt nirgends mit Kautschuckverbindungen oder andern seine Zusammensetzung ändernden Körpern in Berührung;

3) der Querschnitt des das Scalenrohr absperrenden Rohrs *l* ist, verglichen mit dem Querschnitt des Scalenrohrs, so gross, dass während der Beobachtung keine merkliche Druckveränderung stattfindet;

4) die Absorption der gebildeten Salzsäure geht stets unter denselben Verhältnissen vor sich, da der Wasserstand

in *i* sich nicht ändert, und die absorbirte Salzsäure stört das Gleichgewicht zwischen freiem und gelösten Gas nicht, weil das Gefäss *i* bis zur Höhe des Wasserstandes geschwärzt ist;

5) die Menge des während der Beobachtung aus *ss* etwa nach *i* eintretenden Gases beträgt für 1 Scalentheil nur $^2/_{10000}$ der ganzen Gasmasse in *i*, ist also verschwindend klein;

6) das statische Gleichgewicht zwischen absorbirtem und freiem Gas lässt sich vollkommen herstellen;

7) Einfluss strahlender Wärme ist gänzlich beseitigt.

Endlich lehrten besondere Versuche in einem Zimmer von (bis auf Schwankungen von 0,5° C.) constant erhaltener Temperatur und in einem Apparat mit sehr weiten Scalengraden, dass auch die atmosphärischen Temperaturänderungen innerhalb 18—26° C. keinen Einfluss auf den Gang des Instruments ausübten, eben so wenig ein Schwanken des Luftdrucks zwischen 0,746 M. und 0,76 M. Indessen darf letzterer bei sehr genauen Bestimmungen nicht vernachlässigt werden.

Um für eine längere Zeit der Beobachtungen eine constante Lichtquelle herzustellen, bedienten sich die Verf. anfangs eines Scott'schen Gasbrenners, dessen gläserner Schornstein eine Millimetertheilung besass, so dass mittelst eines Kathetometer-Fernrohrs die Flamme stets auf gleiche Höhe eingestellt werden konnte. Zur Paralysirung des Einflusses der Flammendimensionen wurde stets nur ein Ausschnitt des am hellsten leuchtenden Flammenmantels benutzt, das Uebrige abgeblendet, und Behufs der Erlangung einer möglichst constanten Lichtstärke diejenige Höhe der Flamme ausgemittelt, bei welcher die grössten Differenzen der Flammendimensionen den kleinsten Unterschieden in der Lichtstärke der chemischen Strahlen entsprachen. Dies liess sich wohl ausführen, da der geregelte Betrieb der Gasfabrik ein Leuchtgas von keinen erheblichen Schwankungen in der Zusammensetzung erzeugte und directe Versuche mit den kleinen Bunsen'schen Brennern (s. dies. Journ. LXX, 311. No. 1) das Resultat gaben, dass die in der leuchtenden Flamme ausgeschiedene

Menge Kohle, welche wesentlich die chemischen Strahlen liefert, mehr von den Dimensionen der Flamme, als von den kleinen Schwankungen im Elayl- und Ditetryl-Gehalt des Gases (welche das Quantum der Kohle geben) abhängt. Bei dieser Gelegenheit überzeugten sich auch die Verf., dass Wasserstoff und Grubengas fast gar keine, Kohlenoxyd etwas mehr chemische Strahlen liefern, am stärksten aber die grüne Flamme des Chlorkupfers und die fahle des Chlorantimons chemisch wirken, während die durch die Chloride von Lithium, Strontium, Kalium, Natrium und Barium gefärbten Flammen eben so unwirksam sind, wie die blaue nicht leuchtende des Steinkohlengases.

Später bedienten sich die Vf. zu ihren Beobachtungen einer besonders vorgerichteten Flamme in einem inwendig geschwärzten viereckigen Kasten, dessen siebartig durchlöcherter Boden freien Luftzutritt von unten gestattete. Die vordere Wand desselben bildet ein Schieber, in dessen Mitte ein mit Spiegelplatten verschlossenes und mit Wasser gefülltes Gefäss (ähnlich *N* in der Fig. 1.) eingesetzt ist, durch welches die zu benutzenden Lichtstrahlen gehen müssen. Das Gas strömt aus einem Platinbrenner, der auf einen kleinen, als Regulator dienenden Windkasten geschraubt ist, und an diesem letztern befindet sich einerseits ein kleines Manometer, an welchem die Druckhöhe des ausströmenden Gases abzulesen ist, andererseits eine unbewegliche, in Millimeter getheilte Glasscala mit auf und abgleitendem horizontalen Platindraht, um die Höhe der Flamme constant einstellen zu können. Auch die Entfernung der Flamme vom Insolationsgefäss ist genau zu bestimmen, indem die das Gas in den Windkasten leitende Glasröhre in Millimeter getheilt und in einer Hülse verschiebbar ist.

Wenn die so von aller seitlichen Luftströmung befreite Flamme in dem Kasten, der oben bis auf einen 2 Zoll breiten über der Flammenspitze offen gelassenen Raum bedeckt ist, unter dem Druck von nicht mehr als 0,5 — 1 Millim. Wasserhöhe ausströmt, so bleibt sie für lange Zeiten bemerkenswerth constant in ihrer Lichtintensität.

Sobald die Ablesung nach geschehener Insolation an der Scala vorgenommen werden soll, ist es nothwendig, eine kurze Zeit lang nach Entfernung der Lichtquelle zu warten, ehe die Ablesung geschieht. Denn es findet nach der Verdunkelung noch eine Nachwirkung statt, welche in mehren Versuchen eine Contraction von 1,8 Vol., in einem Versuche sogar von 6 Vol. des Gases ergab. Es war von Wichtigkeit, die Ursache dieser Nachwirkung zu erforschen und demnach die Antwort auf drei Fragen zu suchen:

1. Welchen Einfluss übt die durch langsame Verbindung des Chlors und Wasserstoffs erzeugte Wärme auf den Gang des Instruments aus?

2. Kann die durch Insolation entstandene und noch nicht vom Wasser absorbirte Salzsäure störend einwirken?

3. Dauert die Verbindung des Chlors und Wasserstoffs noch eine Zeitlang nach Entfernung der Lichtquelle fort?

Die im bestrahlten Chlorknallgas zufolge der chemischen Verbindung langsam entwickelte Wärme muss sich allmählig steigern, bis sie constant wird, wenn nämlich Wärmeentwickelung und Wärmeverlust durch Strahlung und Mittheilung sich das Gleichgewicht halten. Die durch den chemischen Process erzeugte Wärme liess sich unmittelbar aus den Versuchen finden, die durch Strahlung und Mittheilung verloren gehende wurde in einem dem Insolationsgefäss ganz gleichen Apparat ermittelt, durch welchen ein Platindraht ging. Dieser, durch einen schwachen Strom erwärmt, dehnte das Chlorknallgas aus und dann mass man mittelst eines halben Secundenpendels die Zusammenziehung des Gases in der Zeiteinheit. Hieraus ergab sich, dass eine Verbindung des Chlors und Wasserstoffs, die sich in der Minute von 12—14 auf 32—35 Scaletheile steigerte, die constante Temperatur des bestrahlten Gasgemenges nur um 0,2° C. vermehrte. Daraus folgt also die Unwichtigkeit der durch den chemischen Process erzeugten Wärme bezüglich des Ganges der Scala und deren Einflusslosigkeit auf die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases; ebenso die äusserst kurze Zeit, während welcher bei Uebergängen von einer Lichtstärke in eine andre Störungen im Gange des Instruments eintreten, da nur

wenige Secunden zur Herstellung einer constanten Temperatur im Bestrahlungsgefäss erforderlich sind.

Aus der bekannten Temperatur, welche das bestrahlte Gas über der des Mediums besass, liess sich leicht die bei plötzlicher Verdunkelung eintretende Volumenverminderung berechnen und da die in einzelnen Versuchen beobachtete mit der berechneten genau übereinstimmte, so folgt daraus, dass ausser der durch Wärmeverlust entstandenen Zusammenziehung keine weitere statt fand, weder durch erst allmählig geschehende Absorption der während der Insolation gebildeten, noch der durch etwaige photochemische Nachwirkung im verdunkelten Gase entstandenen Salzsäure. Die Salzsäure wird fast augenblicklich verschluckt, sowie sie entsteht und sofort mit der Verdunkelung hört auch die Bildung der Salzsäure auf.

Endlich ist noch eine besondere Erscheinung zu erwähnen, welche für den Beginn der Ablesung während der Insolationsversuche von Bedeutung ist. Die Verf. nennen sie photochemische Induction. Es besitzt nämlich die chemische Wirkung des Lichts nie im ersten Augenblick der Bestrahlung schon ihre volle Stärke, sondern erreicht erst allmählig nach einer geraumen Zeit selbst bei ganz constant erhaltener Lichtintensität ihr Maximum, auf welchem sie constant bleibt. So ergaben einige Versuche nach 8, andere nach 6 Minuten constante Zahlen. Daraus folgt, dass die Ablesungen nicht eher brauchbar sind, als bis die Differenzen der einzelnen auf einander folgenden constant geworden sind. Es reicht hin, jede Minute eine Ablesung zu machen und es ist zur Elimination der kleinen Schwankungen im Gange des Instruments zweckmässig, aus 9—12 Ablesungen das Mittel zu nehmen.

Den Erscheinungen der photochemischen Induction haben die Verf. eine besondere Reihe von Experimenten gewidmet, weil dieselben von hoher Bedeutung für das noch so wenig erforschte Gebiet der chemischen Verwandtschaft sind. Wenn man von schlummernder oder reger Verwandtschaftskraft eines Körpers spricht, so darf dieses nichts anderes bedeuten, als dass in manchen Fällen ein Körper dem Zuge seiner chemischen Kräfte folgen kann,

in andern Fällen daran gehindert ist. Denn die Verwandtschaftskraft ist etwas dem Wesen und der Grösse nach unabänderlich Gegebenes und kann, wie die Materie selbst und wie alle Kräfte, weder zerstört noch zerstreut werden. Die die Aeusserungen der Verwandtschaftskraft hindernden Ursachen sind analoge Widerstände, wie wir sie bei der Reibung, der Fortpflanzung der Elektricität in Leitern u. a. beobachten.

Die reine Wirkungsart der Verwandtschaft kennen wir nicht, da sich überall Verbindungswiderstände vorfinden. Diese letztern sind jedoch bisweilen grösser, bisweilen geringer und den Zustand, in welchem der Verbindungswiderstande verringert und dadurch eine grössere Verbindungsfähigkeit hervorgerufen wird, nennen die Verf. *chemische Induction*. Je nachdem Luft, Wärme, Elektricität oder anscheinend bloss chemische Einflüsse die Induction hervorriefen, wird sie photochemische, thermochemische, elektrochemische oder idiochemische genannt. Das Maass für die Grösse der Verbindungsfähigkeit liefert diejenige Masse des Körpers, die in der Einheit der Zeit durch die Einheit der Kraft in eine chemische Verbindung eingeht.

Schon in den oben erwähnten Versuchen und durch neue, auf welche wir in die Originalabhandlung verweisen, zeigte sich, dass die Zeit, innerhalb welcher die ersten Anzeichen der photochemischen Induction bemerkbar waren und bis zu welcher das Maximum eintrat, sehr verschieden war. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten fanden sich theils in der Masse des bestrahlten Gases, theils in der Lichtstärke.

Es wurde Chlorknallgas in aussen geschwärzten und mit planen Spiegelplatten verschlossenen Cylindern von verschiedenem Rauminhalt, aber gleichem Durchmesser unter den früher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln rücksichtlich der Reinheit des Gases, der Beobachtung der Temperatur und des Luftdrucks unter denselben Umständen ein und derselben Bestrahlung durch Himmelslicht vom wolkenlosen Zenith ausgesetzt und es ergab sich das Resultat, dass in dem grössten Cylinder gar keine, in dem nächst kleinern 2,4 p. C. und in dem kleinsten 73,7 p. C.

des Volums an Salzsäure sich gebildet hatten. Ferner war in einer 154 Mm. langen und in einer 81 Mm. langen von constantem Lampenlicht durchstrahlten Gassäule die Induction in der erstern nach $4^1/_2$, in der zweiten nach 2 Minuten beendet und die Wirkung in ersterer betrug 10,7, in der zweiten 8,2 (gemessen durch die während 15 Secunden entstandene Salzsäure). Daraus folgt also, *dass die photochemische Induction um so mehr verzögert wird, je länger unter sonst gleichen Umständen die durchstrahlte Gasmasse ist.* Dies findet darin seine Erklärung, dass die Lichtwirkung in den tiefern Schichten der Gasmasse rasch abnimmt und bereits photochemisch inducirte Gastheilchen, wenn sie in tiefern Schichten diffundiren, von ihrer Verbindungsfähigkeit wieder verlieren. Darum haben die Verf. für ihre Maasbestimmungen das früher beschriebene Insolationsgefäss *i* (s. Figur 1.) so abgeplattet, dass der für die Aufnahme des zu bestrahlenden Gases dienende Hohlraum nur 2 Mm. Durchmesser hatte.

Um den Einfluss der Lichtstärke auf die Induction zu erforschen, wurde der Scottsche Gasbrenner gewählt und die Convexlinse, durch welche dessen Strahlen, ehe sie das Wassergefäss *N* passirten, concentrirt wurden, bedeckte man nach und nach durch Schirmvorrichtungen mit verschiedenen grossen Ausschnitten. So ergaben sich folgende Resultate:

1. *Die Zunahme der Induction schreitet allmählig wachsend fort, erreicht ein Maximum und verlangsamt sich dann wieder allmählig;*

2. *die zur Wahrnehmung der ersten photochemischen Inductionswirkungen erforderliche Bestrahlungszeit nimmt mit wachsender Lichtstärke ab und zwar in grösserem Verhältniss als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;*

3. *die Zeit vom Beginn der Induction bis zu deren Maximum nimmt mit wachsender Lichtstärke ab und zwar in geringerem Verhältniss, als der Zunahme der Lichtstärke entspricht.*

Es entstand nun die Frage, ob die durch Insolation herbeigeführte grössere Verbindungsfähigkeit des Gases nur auf die Dauer der Luftwirkung beschränkt sei, oder noch eine Zeit lang darnach anhalte. Um dies zu ermit-

teln, wurde der frisch gefüllte Apparat bis zum Maximum der Induction bestrahlt und während der Zeit von 30 zu 30 Secunden beobachtet, dann allmählig längern Verdunkelungen ausgesetzt und in den Intervallen bis zu jeder neuen Verdunkelung jedesmal die Beobachtung bis zu wieder erreichtem Maximum der Induction fortgesetzt.

Hierbei wurde folgendes Ergebniss gewonnen:

1. *Die leichte Verbindungsfähigkeit entschwindet bald wieder im Dunkeln, stellt sich aber auch wieder her nach demselben Gesetz. Nach aufgehobener Verdunkelung nimmt sie mit wachsender Beschleunigung zu, erreicht ein Maximum und wird von da an wieder verzögert.*

2. *Die Zunahme der Induction bei der angewandten Lichtstärke findet viel schneller statt, als die Abnahme bei der Verdunkelung.*

Der Verbindungswiderstand des Chlorknallgases, welcher durch Bestrahlung geschwächt wird, erfährt unter Umständen eine erhebliche Verstärkung, wenn dem Gase auch nur unbedeutende Quantitäten gewisser anderer Gase beigemischt sind. Dies zeigte sich z. B. durch Beimengung von Wasserstoff, Sauerstoff oder Chlor zu dem reinen Chlorknallgas. Um bei diesen Versuchen die störenden Einflüsse der Diffusion und Absorption zu vermeiden, welche bei blosser Mengung der Gase eintreten müssten, wurden die genannten Gase durch einen von der Batterie abgezweigten Nebenstrom in getrennten Zellen aus Salzsäure oder Wasser entwickelt, so dass man beliebige Mengen von Chlor, oder Sauerstoff oder Wasserstoff zu dem durch den Hauptstrom entwickelten Chlorknallgas zutreten lassen konnte. Das Resultat dieser Versuche war folgendes:

1. *Durch die Beimengung von $^3/_{1000}$ Wasserstoff sinkt das Maximum der photochemischen Induction des Chlorknallgases von* 100 *auf* 37,8 *und diese Schwächung der Verbindungsfähigkeit wird nicht durch die Verdünnung durch den Wasserstoff, sondern durch dessen Anwesenheit überhaupt bedingt.*

2. *Der Verbindungswiderstand des Chlorknallgases wird durch Sauerstoff derartig verstärkt, dass eine Beimischung von $^5/_{1000}$ Sauerstoff eine Herabdrückung des Inductionsmaximums von* 100 *auf* 9,7 *und eine Beimengung von $^{13}/_{1000}$ eine solche von* 100 *auf*

2,7 *bewirkt. Das durch Anwesenheit des Sauerstoffs verringerte Inductionsmaximum wird durch Insolation schneller erreicht, als das grössere des normalen Gasgemenges.*

3. *Das Inductionsmaximum wird durch* $^{10}/_{1000}$ *Chlor von* 100 *auf* 60,2, *durch* $^{15}/_{1000}$ *Chlor von* 100 *auf* 50,3 *und durch* $^{180}/_{1000}$ *Chlor von* 100 *auf* 41,2 *verringert. Demnach hat Chlor den geringsten Einfluss unter den drei Gasen.*

Von besonderer Wichtigkeit war die Erforschung des Einflusses von Chlorwasserstoffgas auf die Induction des Chlorknallgases, denn von dessen Unerheblichkeit in der Wirkung hing augenscheinlich die Sicherheit der photochemischen Maassversuche ab. Schon die frühern Versuche mit verschieden grossen Insolationsgefässen zu verschiedenen Zeiten hatten durch ihre übereinstimmenden Resultate die Irrelevanz des beigemischten nicht absorbirten Chlorwasserstoffs angedeutet, aber auch wiederholte directe Versuche, in denen das Insolationsgefäss Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht enthielt, lieferten das Ergebniss, *dass ein Gehalt von* 0,13 *p. C. Chlorwasserstoff auf die Induction des Chlorknallgases keinen bemerkbaren Einfluss ausübt.* Dagegen zeigten Versuche, dass noch nicht inducirtes Chlorknallgas, im Betrag von $^{6}/_{1000}$ zu schon inducirtem hinzugelassen, eine Verminderung der Induction von 100 auf 55,5 bewirkt.

Die schnelle und bedeutende Aenderung im Inductionsmaximum durch die genannten Gasbeimengungen betrachten die Verf. als ein Contactsphänomen, durchaus nicht unwöhnlicher als alle andern sonstigen katalytischen Erscheinungen und wie diese, durch die Aenderung der Resultirenden der chemischen Verwandtschaftskraft vermöge veränderter Anziehungen Seitens der in Wechselwirkung befindlichen Stoffe zu erklären.

Ein bemerkenswerthes Beispiel zu dieser Klasse von Phänomenen ist das Verhalten des Chlorknallgases mit einer kaum zu schätzenden geringen Beimengung fremder Gase versehen. Während reines Chlorknallgas, vor der Bestrahlung noch so lange im Dunkeln aufbewahrt, in derselben Zeit sein Inductionsmaximum erreicht wie das frisch dargestellte, braucht das auf's Geringste verunreinigte

Gas weniger Zeit zur Erlangung des Inductionsmaximums, wenn es vorher im Dunkeln längere Zeit aufbewahrt war. Mit zunehmender Reinheit des Gases verringert sich die Ursache der erhöhteren Verbindungsfähigkeit, aber sie ist noch vorhanden, selbst wenn bei längerem Durchleiten des Gases das Inductionsmaximum desselben constant geworden ist.

Wenn man nach einer Erklärung für die bisher angeführten Inductionserscheinungen sucht, so könnte man sie wohl in dem Umstande zu finden glauben, dass die Gase durch Insolation in einen allotropischen Zustand versetzt werden, ähnlich wie der ozonisirte Sauerstoff. Indessen wenn das elekrolytische Chlorknallgas in zwei getrennten Thonzellen entwickelt und jeder Theil für sich durch ein Glasrohr geleitet wird, welches zu einem Theile der Insolation ausgesetzt ist, so dass die beiden Gase erst im Dunkeln wieder zusammentreten, dann findet nach ihrem Zusammenströmen keine Verbindung statt, mögen die Gase beide oder nur eines isolirt sein, mag man diffuses Tages- oder directes Sonnenlicht als Insolationsquelle angewendet haben. Es folgt daraus, dass *die Lichtwirkung sich nur auf die in Thätigkeit begriffene Anziehung der Atome des Chlors und Wasserstoffs äussert.*

Die Frage, ob die Erscheinung eines Inductionsmaximums ihren Grund in der Wirkungsweise der chemischen Kräfte überhaupt habe, oder wesentlich von der Einwirkung des Lichts abhänge, haben die Verf. durch folgende Experimente zu ermitteln versucht. Eine sehr verdünnte wässrige mit Weinsäure versetzte Bromlösung wurde lange Zeit im Dunkeln bei derselben Temperatur erhalten, wobei sie sehr langsam sich zersetzt und in verschiedenen Zeitintervallen die Menge des freien Broms jodometrisch ermittelt. Hierbei ergab sich, dass auch bei dieser idiochemischen Induction die Wirkungszunahme während der Zersetzung ein Maximum erreichte und dass dieses also in der Wirkungsart der Verwandtschaftskräfte überhaupt begründet zu sein scheint.

Schliesslich machen die Verf. darauf aufmerksam, wie die Erscheinungen der photochemischen Induction die be-

kannte Erscheinung zu erklären geeignet sind, dass bei der Einwirkung des Lichts auf Jodsilber eine Veränderung des letztern schon eingetreten ist, ehe man ein merkbares Anzeichen davon bekommt. Eine jodirte Silberplatte oder photographisches Papier, zur Hälfte verdunkelt und dem Licht kurze Zeit ausgesetzt. zeigten an beiden Theilen keine sichtbaren Veränderungen, während eine nachherige gleichförmige und gleichzeitige kurze Beleuchtung beider Theile die vorher bestrahlt gewesene Hälfte schwärzt, indem die andere Hälfte noch unverändert bleibt. Würde man das Chlorknallgas als festen Körper sich ähnlich wie Jodsilber auf Silber oder Papier befestigt denken, so liesse sich aus den von den Verf. bei der photochemischen Induction beobachteten Zahlen die Zeit angeben, innerhalb welcher bei analogen Versuchen wie mit Daguerre'schen Platten die vorher isolirt gewesene Hälfte anfängt die Lichtwirkung zu zeigen, während die verdunkelt gebliebene noch nichts davon zeigt.

XXIV.

Vermischte Notizen.

Von

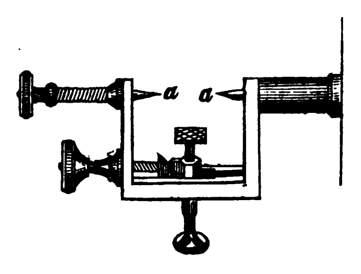
Prof. Dr. **v. Kobell.**

(A. d. Gel. Anzeigen d. königl. bayer. Akad. d. W.)

1. *Ueber eine neue Methode, Krystallwinkel zu messen.*

Bei den vielen Winkelmessungen, welche ich bei meinen stauroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung der Flächen machen musste, bin ich auf eine Art zu messen gekommen, welche vorzüglich bei Krystallen anwendbar ist, deren Flächen zwar eben, aber doch nicht so spiegelnd sind, dass ein Reflexionsbild beobachtet werden kann, und dergleichen Krystalle sind unter den Mineralien und künstlich dargestellten Salzen sehr häufig. Meine

Methode beruht einfach darauf, dass man die beiden Flächen, deren Neigungswinkel gemessen werden soll, nacheinander so gegen das Auge stellt, dass sie in dem Moment beobachtet werden, wo sie als *Linien* erscheinen Ich gebrauche ein gewöhnliches Wollaston'sches Reflexions-Goniometer, an welchem ein Bügel, ähnlich der beigedruckten Figur, angebracht ist, welcher durch die



Spitzen *a a* möglich macht, die Kante des Krystalls ziemlich genau in die Richtung der Axe des Kreisbogens des Instrumentes zu bringen. Wenn man nun die eine Fläche des Krystalls, bei feststehendem Kreisbogen, ohngefähr horizontal stellt und sie dann aus einer Entfernung von 1 — $1^1/_2$ Fuss betrachtet und dreht, bis sie gerade als Linie erscheint, so ist die Fläche gehörig eingestellt und man wiederholt dann dasselbe bei unverrücktem Auge für die zweite Fläche, indem man den Krystall nun mit dem Kreisbogen bewegt, wie beim gewöhnlichen Messen. Um den Punkt genau zu treffen, wo die Fläche als Linie erscheint, thut man am besten, wenn man das Goniometer an ein Fenster so stellt, dass von der *gegen* das Auge gedrehten Fläche möglichst viel Licht reflectirt wird, und dann dreht man sie zurück, bis aller Reflex verschwindet und macht es eben so mit der zweiten Fläche. Da es nicht vortheilhaft ist, mit dem Auge näher als 1 Fuss weit an den Krystall zu kommen, so kann man des deutlicheren Sehens wegen ein Vergrösserungsglas von 2—3 maliger Vergrösserung, wobei keine scheinbaren Biegungen der Krystall-Linien entstehen, einschalten. Die Messungen sind sehr leicht anzustellen und ohne alle Schwierigkeit zu wiederholen, und nimmt man aus mehreren das Mittel,

so wird man bei einiger Uebung ein so genaues Resultat erhalten, als bei nicht vollkommen spiegelnden Flächen überhaupt zu erhalten ist. Diese Methode kann auch, obwohl natürlich weniger sicher, dazu dienen, die Neigung zweier sich berührender und in derselben Schnittebene liegenden Kanten oder in gewissen Fällen auch die Neigung einer Kante gegen eine Fläche oder Diagonale zu messen, indem man die Kante rechtwinklig gegen die Axe des Instruments und den Krystall so einstellt, dass das Eck, wo sich die beiden Kanten oder Kante und Fläche berühren, genau in diese Axe fällt. Man dreht dann, bis die Kante zum *Punkt* verkürzt erscheint. — Um sich schnell über zu bestimmende Flächen zu orientiren, hat diese Methode vor den üblichen mancherlei Vorzüge, daher ich sie den Mineralogen zur Prüfung und Anwendung empfehle.

---

2. *Ueber das Verhalten der mineralischen Metall-Sulphurete zur Salzsäure unter galvanischem Einfluss.*

Wenn man Chalkopyrit (Kupferkies) mit Salzsäure (auf 1 Vol. concentrirter Säure 1 Vol. Wasser) befeuchtet, so zeigt sich am Kiese keine Veränderung, wenn man die befeuchtete Stelle aber mit Zink berührt, so entwickelt sich sogleich Schwefelwasserstoffgas und der Kies läuft mit einer bräunlichen Farbe an. Wenn man statt Zink Eisen anwendet, so scheint keine Einwirkung vor sich zu gehen, gleichwohl zeigt sich diese sehr auffallend, wenn man fein geriebenes Pulver von Chalkopyrit mit feinem Eisenpulver mengt und mit Salzsäure übergiesst. Es entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoffgas, und nimmt man 2 Theile Eisen auf 1 Theil Chalkopyrit, so wird dieser ohne weitere Beihülfe der Wärme leicht zersetzt und das Kupfer ausgefällt, während er ohne Eisen selbst beim Kochen mit Salzsäure nur langsam angegriffen wird.

In ähnlicher Weise wie der Chalkopyrit verhalten sich andere Sulphurete und man kann daher dieses Verhalten zur Entdeckung ihres Schwefelgehaltes benutzen. Ich ge-

brauche dazu ein Cylinderglas von etwa $2^1/_2''$ Höhe und 1" Durchmesser, bringe gleiche Volumina der Probe und des Eisenpulvers (von jedem eine starke Messerspitze voll) hinein, übergiesse das Gemenge mit der, wie oben erwähnt, verdünnten Salzsäure einige Linien hoch und schliesse das Glas mit einem passenden Kork, welcher einen mit Bleizuckerlösung getränkten und wieder getrockneten Papierstreifen so einklemmt, dass dieser unter dem Kork nach dessen ganzer Breite liegt und beim Schliessen an beiden Seiten aus dem Glase hervorragt. Innerhalb *einer Minute* Zeit zeigt sich bei nachstehenden Erzen die Reaction auf Schwefel, indem das Papier gelb, bräunlich oder grau anläuft.

Antimonit $\overset{'''}{\text{Sb}}$

Pyrostibit $_2\overset{'''}{\text{Sb}} + \overset{\cdots}{\text{Sb}}$

Argentit $\acute{\text{Ag}}$

Stephanit $\acute{\text{Ag}}_6\overset{'''}{\text{Sb}}$

Proustit $\acute{\text{Ag}}_3\overset{'''}{\text{As}}$

Pyrargyrit $\acute{\text{Ag}}_3\overset{'''}{\text{Sb}}$

Polybasit $\acute{\text{Ag}}_9\overset{'''}{\text{Sb}}(\acute{\text{Cu}}, \acute{\text{As}})$

Aftonit $(\acute{\text{Cu}}, \acute{\text{Ag}}, \acute{\text{Zn}})_7\overset{'''}{\text{Sb}}$

Chalkosin $\acute{\text{Cu}}$

Covellin $\acute{\text{Cu}}$

Tetraedrit $(\acute{\text{Cu}}, \acute{\text{Ag}}, \acute{\text{Fe}}, \acute{\text{Zn}})_4\overset{'''}{\text{Sb}}$

Tennantit $(\acute{\text{Cu}}, \acute{\text{Fe}})_4\overset{'''}{\text{As}}$

Polytelit $(\acute{\text{Ag}}, \acute{\text{Fe}}, \acute{\text{Zn}}, \acute{\text{Pb}})_4\overset{'''}{\text{Sb}}$

Spaniolith $(\acute{\text{Cu}}, \acute{\text{Fe}}, \acute{\text{Hg}})_4\overset{'''}{\text{Sb}}$

Chalkopyrit $\acute{\text{Cu}}\overset{'''}{\text{Fe}}$

Bornit $\acute{\text{Cu}}_3\overset{'''}{\text{Fe}}$

Stannin $(\acute{\text{Cu}} + \acute{\text{Fe}})_2\overset{''}{\text{Sn}}$

Bismuthin $\overset{'''}{\text{Bi}}$

Galenit $\acute{\text{Pb}}$

Geokronit $\overset{,}{Pb}_5(\overset{,,,}{\bar{S}b}, \overset{,,,}{\bar{A}s})$

Bournonit $(_2\overset{,}{Pb}+\overset{,}{\bar{C}u})_3\overset{,,,}{\bar{S}b}$ Farbe des Papiers blassgelb

Boulangerit $\overset{,}{Pb}_3\overset{,,,}{\bar{S}b}$

Plumosit $\overset{,}{Pb}_2\overset{,,,}{\bar{S}b}$

Dufrenoysit $\overset{,}{Pb}_2\overset{,,,}{\bar{A}s}$

Jamesonit $\overset{,}{Pb}_{\frac{3}{2}}\overset{,,,}{\bar{S}b}$

Plagionit $\overset{,}{Pb}_{\frac{4}{3}}\overset{,,,}{\bar{S}b}$

Zinkenit $\overset{,}{Pb}\overset{,,,}{\bar{S}b}$

Kobellit $(\overset{,}{Pb}, \overset{,}{Fe})_3(\overset{,,,}{\bar{B}i}\overset{,,,}{\bar{S}b})$

Saynit $\overset{,}{Ni}, \overset{,,,}{\bar{B}i}$ (mit $\overset{,}{Ni}\overset{,,,}{\bar{N}i}$?)

Gersdorffit NiS_2+NiAs_2 (eben so Amoibit)

Kobaltin CoS_2+CoAs_2 Farbe blassgelb

Pyrit, Markasit, Lonchidit, Kyrosit FeS_2

Arsenopyrit FeS_2+FeAs_2

Hauerit MnS_2

Sphalerit ZnS

Zinnober HgS

Linneit $\overset{,,,}{\bar{C}o}$

Nagyagit Pb, Au, Te, S

Tetradymit Bi, Te, S Farbe blassgelb.

Alle diese Verbindungen und natürlich auch Pyrrhotin $\overset{,}{Fe}_5\overset{,,,}{\bar{F}e}$ (und Eisennickelkies), Alabandin MnS und Berthierit $\overset{,}{Fe}\overset{,,,}{\bar{S}b}$ und $\overset{,}{Fe}_3\overset{,,,}{\bar{S}b}_2$, welche schon für sich mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickeln, zeigen innerhalb *einer Minute* schon die erwähnte Färbung des Bleipapiers. Dagegen geben *keine* Reaction Realgar $\overset{,}{As}$ und Operment $\overset{,,,}{\bar{A}s}$ und Molybdänit $\overset{,,}{Mo}$. Der Schwefel selbst aber reagirt auf die angeführte Weise. Man kann damit sehr ähnliche Mineralien sogleich unterscheiden, z. B. Clausthalit und Galenit, denn Selenblei giebt keine Reaction, Chloanthit und Arsenopyrit etc.

Das Eisenpulver ist ein Kohleneisen (unter dem Namen *ferrum alcoholisatum* in Apotheken bekannt), man muss natürlich ein schwefelfreies zu den erwähnten Versuchen anwenden.

3. *Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Gusseisen etc.*

Wenn man fein geriebenen Pyrolusit oder Manganit mit Eisenpulver und Salzsäure (1 Vol. concentrirte Säure und 1 Vol. Wasser) zusammenbringt, so findet eine energische Wirkung statt. Während die feingeriebenen Manganerze für sich ohne Erwärmen nur sehr langsam aufgelöst werden, lösen sie sich mit Eisen gemengt mit Leichtigkeit auf. 2 Grm. Pyrolusit mit 1 Grm. Eisen und $1^1/_2$ Kubikzoll Salzsäure lösten sich in 2 Minuten beim Umschütteln vollständig auf. Dabei stieg die Temperatur der Flüssigkeit von 15° C. bis 56° C. und war nur eine sehr geringe Gasentwickelung bemerkbar, da das vom Pyrolusit entwickelte Chlor und das vom Eisen gleichzeitig entwickelte Kohlenwasserstoffgas sich zersetzen und die Kohle abgeschieden wird. Man kann dieses Verhalten zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Gusseisen etc. anwenden und kommen auf 3,5 Th. Eisen (1 Mschg.) 5,44 Th. Pyrolusit (1 Mschg.). Der vollkommeneren Berührung wegen ist es aber zweckmässig, von letzterem etwas mehr zu nehmen, etwa wie oben im Versuche 1 Th. Eisen und 2 Th. Pyrolusit und unter Umschütteln mit der Salzsäure das Eisen nach und nach zuzusetzen, oder eben so zu dem Gemenge die Salzsäure. Dem Pyrolusit ähnlich verhält sich der Manganit und Crednerit $(\dot{C}u, \dot{M}n)_3 \ddot{\overline{M}}n_2$.

---

4. *Ueber das Weisskupfererz von Schneeberg.*

Unter dem Namen Weisskupfererz von Schneeberg fand ich in der Sammlung des Staates ein Erz, welches weder in seinen physikalischen Eigenschaften noch nach dem Löthrohrverhalten eine sichere Bestimmung zuliess, daher ich es analysirte. Es ist derb und ohne deutlich bemerkbare krystallinische Struktur; auf frischem Bruche ist die Farbe fast zinnweiss, sonst blass gelblichgrau angelaufen. Begleiter sind Quarz und etwas Limonit oder Brauneisenerz.

Vor dem Löthrohre verhält es sich ziemlich wie Pyrit, giebt aber nach dem Schmelzen mit Salzsäure befeuchtet die blaue Flamme, welche einen Kupfergehalt andeutet und schwache Spuren von Arsenik. Die Probe auf nassem Wege erwies Schwefel, Eisen, Kupfer, etwas Arsenik, kein Silber.

Die Analyse wurde nach bekannten Methoden ausgeführt und war das Resultat folgendes:

Schwefel	48,93	Mischg.	24,46
Eisen	43,40	„	12,40
Kupfer	3,00	„	0,76
Arsenik	0,67	„	0,14
Quarz	4,00		
	100,00		

Man sieht offenbar, dass das Erz unreiner Pyrit oder Markasit ist, die Berechnung stellt dies noch genauer heraus, wenn man die wahrscheinlichsten Verbindungen annimmt, in welchen Kupfer und Eisen enthalten sind, wenn man nämlich von einer Beimengung von Arsenopyrit $FeS_2 + FeAs_2$ und von Chalkopyrit $\overset{\prime}{Cu}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ ausgeht. Es verlangen dann 0,14 Mischungsgew. Arsenik eben so viele Mischungsgew. Eisen und Schwefel; 0,76 Mischg. Kupfer verlangen aber zur Bildung von Chalkopyrit 0,76 Mischg. Eisen und das Doppelte oder 1,52 Mischg. Schwefel. Es sind daher $0,14 + 0,76 = 0,9$ Mischg. Eisen und $0,14 + 1,52 = 1,66$ Mischg. Schwefel für diese Verbindungen abzuziehen.

12,40 Fe	24,46 S
0,90	1,66
11,50	22,80

Der Rest entspricht FeS_2.

Der *Lonchidit* reagirt nach meinen Versuchen wie das analysirte Erz und eben so verhält sich der *Kyrosit*. Diese Erze gehören zum Markasit und das analysirte wird wahrscheinlich dieselbe Krystallisation haben.

Man hat hier ein neues Beispiel, wie trügerisch auch die metallischen Farben sein können und wie sie durch kleine Einmengungen oft bedeutend verändert werden, eine Erfahrung, die man bei Legirungen längst gemacht hat.

5. *Ueber die Kennzeichen für Tellurerze.*

Die bekannte Löthrohrprobe, wobei von einem Tellur-Erz in einer offenen Glasröhre ein Sublimat erhalten wird, welches zu farblosen Tropfen von Telluroxyd schmilzt, wenn man das Rohr an der Stelle des Beschlages erhitzt, ist nicht immer deutlich genug, und sind die charakteristischen Tropfen manchmal kaum mit der Lupe zu erkennen. Ich habe daher das Verhalten des Tellurs zur Schwefelsäure als Kennzeichen zu benutzen gesucht und in folgender Weise praktisch befunden. Man übergiesst das Erzpulver in einer an einem Ende geschlossenen Glasröhre von 4 — 5 Linien Durchmesser und gegen 6 Zoll lang, einen Zoll hoch mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt über der Weingeistlampe. Gleich *bei der ersten Einwirkung* der Wärme wird die Säure von gediegen Tellur, Sylvanit und Tetradymit schon roth gefärbt, *bei stärkerem Erhitzen* aber verschwindet die Farbe wieder. Setzt man zur rothen Flüssigkeit Wasser, so bildet sich ein schwärzlich-graues Präcipitat von Tellur und die Flüssigkeit wird *farblos.*

Der Nagyagit oder das Blättererz verhält sich darin anders, dass man beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine trübe bräunliche Flüssigkeit erhält, welche, nachdem man sie einige Zeit ruhig stehen gelassen hat, eine Hyazinthfarbe zeigt. Mit Wasser giebt sie ein ähnliches Präcipitat wie die vorigen und entfärbt sich ebenfalls. Die Tellurerze sind auf diese Weise leicht zu erkennen, die Selenerze färben, eben so behandelt, die Schwefelsäure nicht.

XXV.
Ueber das Lithium und seine Verbindungen.

Von

L. Troost.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 19.) p. 921.)

Ich habe Gelegenheit gehabt, mir aus Lepidolith 5 bis 6 Kilogrm. kohlensaures Lithion darzustellen. Es musste zur Darstellung der trockne Weg eingeschlagen werden, da die auf nassem Wege erhaltenen Niederschläge kaum zu bewältigen gewesen wären. Das Verfahren bestand in Folgendem: In einem guten Windofen wurde ein Gemisch in gehörigen Verhältnissen von Lepidolith, kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt erhitzt. Die Masse wird weich, erleidet eine Art Schmelzung, im untern Theile des Tiegels sammelt sich ein vollkommen geschmolzenes, aber zähflüssiges Glas an, darüber steht eine sehr dünnflüssige Masse, welche decantirt oder abgeschöpft werden kann, so lange der Tiegel noch heiss ist. Erkaltet diese Flüssigkeit, so erstarrt sie zu einer krystallinischen, weissen Masse, die schwach rosa durch Mangan gefärbt ist. Lässt man dagegen den Tiegel erkalten, ohne abgeschöpft zu haben, so erstarrt sein Inhalt zu zwei nicht aneinander haftenden Schichten. Diese krystallinische Masse ist eine Verbindung von schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Lithion, aus welcher durch Auskochen mit Wasser die beiden Alkalisalze ausgezogen werden.

Dasselbe Verfahren kann bei Petalit nur dann angewendet werden, wenn man eine solche Menge schwefelsaures Kali oder Natron zusetzt, dass die Totalmenge der Alkalien fast dieselbe wie im Lepidolith wird. Um den Einfluss der Quantität der Alkalien näher zu untersuchen, vergrösserte ich ihre Menge auch beim Lepidolith und erhielt eine grössere Ausbeute an Lithion, wie die grosse Schmelzbarkeit des schwefelsauren Lithions für sich oder

im Gemenge mit schwefelsaurem Baryt voraussehen liess. Ich gewann auf diese Weise durch einfaches Schmelzen ungefähr 3 p. C. Lithion, d. h. mindestens so viel, als ich im Grossen durch Anwendung der analytischen Methode erhalten hätte. Durch dieses Verfahren, nach welchem ich 100 Kilogrm. Lepidolith und 70 Kilogrm. Petalit verarbeitete, gelang es leicht und billig, das Alkali darzustellen.

Statt des kohlensauren und schwefelsauren Baryts kann man auch Aetzkalk und Gyps oder Aetzkalk und Chlorcalcium anwenden; wegen der Flüchtigkeit des Chlorlithiums sind aber die schwefelsauren Salze vorzuziehen.

Das Lithium wird von trocknem Sauerstoff weder in der Kälte noch beim Schmelzen oxydirt; geschmolzen und an der Luft ausgegossen verliert es seinen Glanz nicht. Davon gegossene Barren können in mit Luft gefüllten Gläsern aufbewahrt werden. Das Lithium bildet mit Kalium und Natrium Legirungen, von denen einige leichter sind als Steinöl.

Zur Darstellung des Metalls bediente ich mich anfangs der Methode von Bunsen und Mathiessen mit einer kleinen Veränderung, um den Verlust an Chlorlithium zu vermeiden, der in Form kleiner Tropfen durch die sich am positiven Pole entwickelnden Blasen von Chlorgas herausgeschleudert wird. Später versuchte ich es auf chemischem Wege darzustellen, indem ich eine ähnliche Mischung anwendete, wie sie von H. Deville mit Vortheil zur Darstellung des Natriums benutzt wird. Es wurde nämlich ein Gemenge von kohlensaurem Lithium, kohlensaurem Kalk und Kohle in einer beschlagenen eisernen Flasche während mehrerer Stunden zur hellen Rothgluth erhitzt. Bei dreimaliger Wiederholung gab jedoch dieses Verfahren ungünstige Resultate. Auch beim Erhitzen des Gemenges in einer Flasche aus Gaskohle während 6 Stunden bis zur Weissgluth erhielt ich kein Resultat. Es scheint also das Lithium nicht flüchtig zu sein und kann nach diesem Verfahren nicht so leicht wie Kalium und Natrium erhalten werden. Ich versuchte deshalb die Wirkung des Natriums auf das Chlorlithium. Sie findet bei geringer

Hitze statt und man erhält eine an Natrium sehr reiche Legirung, welche in Steinöl untersinkt. Bringt man diese in eine Flasche, die Wasser und darüber Steinöl enthält, so zersetzt das Natrium das Wasser früher, als es vom Lithium geschieht und man erhält bald eine Kugel, welche auf dem Steinöl schwimmt und viel reicher an Lithium ist, als die angewendete Legirung. Diese Reaction kann vielleicht zur Darstellung des Lithiums benutzt werden, sie zeigt zugleich, dass sich das Lithium mehr dem Magnesium nähert, das zuerst auf diesem Wege dargestellt worden ist. Als ich die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Lithium untersuchte, bildete sich nur ein Oxyd desselben, analog dem Kali oder Natron, nie schien ein Bioxyd oder Trioxyd zu entstehen, eine Thatsache, welche gleichfalls für eine Beziehung zwischen dem Lithium und Magnesium spricht. Auch das Studium seiner Salze führte mich zu dieser Ansicht. Während ein Kohlensäurestrom die Löslichkeit des kohlensauren Kalis oder Natrons in Folge der Bildung von Bicarbonaten verringert, vergrössert ein solcher die des kohlensauren Lithions und der kohlensauren Magnesia sich beträchtlich, woraus ich schliesse, dass keine chemische Verbindung stattfindet. Das Lithion scheint weder ein doppelt-schwefelsaures Salz, noch einen Alaun zu bilden. Sein Chlorür und sein salpetersaures Salz sind noch zerfliesslicher als die entsprechenden Verbindungen der Magnesia; sie können wie letztere unter Umständen mit Hydratwasser krystallisiren. Das Chlorlithium verliert beim Schmelzen einen Theil seines Chlors und wird alkalisch wie das Chlormagnesium. Die Lösungen der Lithionsalze geben bei Gegenwart von Ammoniaksalzen keinen Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak, das Lithion bildet also, wie die Magnesia, lösliche Doppelsalze mit demselben. Das phosphorsaure Lithion ist unlöslich, wie das entsprechende Magnesiasalz. Es existirt eine solche Analogie zwischen den Reactionen der Salze beider Basen, dass ich nur das Aetzkali als Trennungsmittel für beide kenne. Magnesia wird davon gefällt, Lithion bleibt in Lösung.

Das Lithium scheint also in der Reihe der Alkalimetalle eine analoge Rolle zu spielen, wie das Magnesium in der Reihe der alkalischen Erdmetalle.

XXVI.

Trennung des Kupfers vom Zink mittelst Schwefelwasserstoff.

Die Beobachtung von Rivot und Bouquet (s. dieses Journ. LIV, 203), welche Spirgatis (s. ds. Journ. LVII, 184) unter gewissen Umständen nicht bestätigt fand, hat von Neuem Cr. Calvert (*Report of the* 25. *Meeting of the British Associat.* Septbr. 1855, p. 51) in ihrem ganzen Umfange aufrecht erhalten und spricht geradezu aus, dass die Methode der Trennung des Kupfers vom Zink mittelst Schwefelwasserstoff künftig als ungenau durchaus verworfen werden müsse. Sein Ausspruch ist auf mannichfache Versuche gestützt, in denen, wie nachfolgende Uebersicht lehrt, Zinksalze in verdünnten und schwach sauren oder stark sauren Lösungen mit Schwefelwasserstoff behandelt wurden.

Versuche mit $\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$	Der Zusatz an $\dddot{S}$ betrug	Zugesetztes Wasser.	Zeitdauer der Behandlung mit HS	Erfolg.	Bemerkungen.
18 Grs. (enthaltend 5 Grs. $\dddot{S}$) gelöst in 400 Grs. $\dot{H}$	2,5 Grs. in 50 Grs. Wasser	1050 Grs.	4 Stunden	vollständige Ausfällung	Der Niederschlag erschien in allen Versuchen innerhalb 3—10 Minuten nach der Sättigung der Flüssigkeit mit HS.
wie vorher	5,9 Grs. in 100 Grs. $\dot{H}$	1000 „	4 „		
wie vorher	7,5 Grs. in 150 Grs. $\dot{H}$	950 „	4 „		
wie vorher	10 Grs. in 200 Grs. $\dot{H}$	900 „	6 „	eine Spur Zink nicht gefällt	
wie vorher	12,5 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	850 „	6 „	der grösste Theil Zink gefällt	
wie vorher	15 Grs. in 300 Grs. $\dot{H}$	800 „	6 „		
18 Grs. in 500 Grs. $\dot{H}$	10 Grs. in 100 Grs. $\dot{H}$	3900 „	5 „	vollständige Fällung	
eben so	12,5 Grs. in 125 Grs. $\dot{H}$	3875 „	5 „	fast alles Zn gefällt, nach 12 Stunden Stehens Alles	
eben so	15 Grs. in 150 Grs. $\dot{H}$	3850 „	5 „	eine Spur Zn blieb selbst nach 12stündigem Stehen noch gelöst	

Versuche mit Chlorzink.	Zusatz an Salzsäure betrug	Wasser-Zusatz.	Zeitdauer der Behandlung mit HS	Erfolg.	Bemerkungen. Der Niederschlag erschien nach:
10 Grs., enthaltend 5,26 Chlor, gelöst in 250 Grs. $\dot{H}$	2,63 Grs., gelöst in 125 Grs. $\dot{H}$	1125 Grs.	5 Stunden	Fällung von viel Zink, aber nicht vollständig	3 Minuten
eben so	5,26 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	1000 „	do.	nur theilweise Fällung	5 „
eben so	7,89 Grs. in 375 Grs. $\dot{H}$	875 „	do.	nur geringe Fällung	8 „
eben so	1,32 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	1000 „	do.	unvollständige Fällung	3 „
eben so	0,66 Grs. in 125 Grs. $\dot{H}$	1125 „	do.	fast alles Zn gefällt	3 „
eben so	0,33 Grs. in 62 Grs. $\dot{H}$	1188 „	do.	eine Spur nicht gefällt	2 „
eben so	0,165 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	1150 „	do.	vollständige Fällung	2 „
10 Grs. in 110 Grs. $\dot{H}$ gelöst	1,32 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	4140 „	do.	vollständige Fällung	3 „
eben so	eben so	7140 „	do.	eben so	3 „

Aus der Uebersicht der Versuche ergiebt sich, dass selbst der Zusatz der einfachen Menge von der im Salz enthaltenen Schwefelsäure die Lösung des Zinkvitriols nicht gegen die Fällung durch Schwefelwasserstoff schützt und noch leichter werden die sauren Lösungen des Chlorzinks vollständig zersetzt.

Der Vf. hat nun, um eine andere Methode zu suchen, zuvörderst die Vorschläge von Rivot und Bouquet und die von Flajolot (s. dies. Journ. LIX, 507) geprüft.

Die Methode der Ersteren, aus ammoniakalischen Lösungen durch geringen Ueberschuss von Kali das Kupferoxyd bei 70° C. auszufällen, gab selbst bei grosser Vorsicht und gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit unzuverlässige Resultate, da stets etwas Zinkoxyd bei dem Kupferoxyd sich vorfand.

Dagegen gaben die Methoden Flajolot's der Ausscheidung des Kupfers als Schwefelkupfer mittelst unterschwefligsauren Natrons und als Kupferjodür mittelst einer Lösung von Jod in schwefliger Säure sehr befriedigende Resultate. Der Verf. erklärt sie aber für technische Zwecke als zu zeitraubend und giebt in dieser Rücksicht und mit Bezug auf die von ihm erprobte Genauigkeit dem Verfahren von Pelouze (s. dies. Journ. XXXVII, 449 und XXXVIII, 407) den Vorzug.

XXVII.
Kohlensäureapparat.

Von

Theodor Simmler.

(Hierzu Taf. I. Fig. 3.)

Kohlensäurebestimmungsapparate nach dem Fresenius-Will'schen Princip sind allerdings schon in grosser Zahl und in den mannigfachsten Abänderungen beschrieben worden. Viele derselben sind aber nur anwendbar

für Substanzen, aus denen sich die CO_2 mit Schwefelsäure leicht austreiben lässt. Ein Apparat, der mit Genauigkeit ein geringes Gewicht, eine gewisse, beim Aufhängen an der Wage sehr bequeme, Symetrie in seinen Theilen und die Eigenschaft, auch für Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure u. s. w. anwendbar zu sein, verbindet, ist der in Abbildung auf Taf. I. Fig. 3 gegebene, dessen Beschreibung ich kurz anführen will.

Das Charakterisirende in der Construction des Apparates ist die Erfindung von Herrn Prof. Städeler. Er brachte im Winter 1853 ein Apparatchen nach Zürich, das im Allgemeinen den Anblick der Abbildung darbot. *k* ist ein kleines Kochfläschchen mit flachem Boden, das man sich leicht vor der Glasbläserlampe aus einem grösseren Probirglase ausblasen kann. *a* ist der Säurebehälter; beim Städeler'schen Apparate war der Heber durch einen Kork in ein kurzes Probirglas gesteckt; da aber der Kork leicht von der Säure angegriffen wird, so löthete ich den Heber am untern Ende des Gläschens an. Dieses wurde auch oben ausgezogen und hier die 2. Röhre angelöthet. — Die Kugelröhre *b* ist mit feuchter Baumwolle gefüllt und hängt vermittelst eines mit Siegellack überzogenen Korkes mit dem bürettenartig geformten Chlorcalciumrohr *c* zusammen. Statt *b* hatte Städeler ein weiteres mit einer feuchten Filterpapierrolle gefülltes Glasröhrchen, das mittelst zweier Körke mit einem Uförmigen Chlorcalcium zusammenhing. — Damit während dem Gebrauche des Apparats sich durchaus keine Feuchtigkeit aus der äussern Luft auf das Chlorcalciumrohr *c* werfe, wandte ich ein 2. *d* an. Dieses ist bei δ in eine ringförmig gebogene, enge Röhre ausgezogen, mit welcher es an dem Saugrohr von *c* hängt. *e* ist endlich noch ein kleines Chlorcalciumrohr, welches man beim Durchsaugen *c* vorsteckt, damit dieses aus dem Munde keine Wasserdämpfe aufnehme.

Der Gebrauch des Apparates ist nun folgender: Nachdem *a* mit einer geeigneten Säure gefüllt, wird derselbe ohne *d* gewogen, dann bringt man die kohlensäurehaltige Substanz in *k* und wiegt wieder, die Differenz ist das Gewicht der angewandten Substanz. Jetzt verbindet man das

Chlorcalciumrohr *d* mit *a* durch ein Kautschukrohr α (so dass *d* an seinen beiden Enden von dem Apparat getragen wird) setzt bei γ das Röhrchen *e* vor und saugt ein wenig, worauf die Säure ganz langsam von *a* nach *k* hinüberfliesst. Wenn das Aufbrausen vorüber ist, saugt man langsam bei *e* fort, bis sich kein Geschmack nach CO_2 mehr zeigt. Es ist nun nöthig, die in der Flüssigkeit in *k* absorbirte CO_2 noch durch Kochen auszutreiben. Zu dem Zwecke löst man die Communikation von *d* mit *a*, schiebt in das Kautschukröhrchen α ein hakenförmig gebogenes Glasstäbchen und hängt *d* wieder ein, wie es Fig. 3 zeigt, so ist jetzt das Apparat nach *a* hin abgeschlossen. Dagegen stellt man die Verbindung von *d* mit *c* her und zwar vermittelst zweier Kautschukröhrchen γ und einem bogenförmigen Röhrenstück β. Man kann nun *k* einigemal bis zum leichten Aufkochen erwärmen und dann erkalten lassen. Die durch Ausdehnung entwichene Luft streicht nun wieder zurück, wird aber, bevor sie nach *c* gelangt, durch *d* getrocknet. Nach vollständigem Erkalten entfernt man *d* sammt allen zugehörigen Kautschukröhren und wiegt den Apparat zum 3. Male. Die Differenz zwischen der 2. und 3. Wägung giebt die Menge der entwichenen Kohlensäure an.

Dieser Apparat verlangt allerdings eine etwas subtile Behandlung, wer aber gewohnt ist, mit genauen Instrumenten umzugehn, wird sich dadurch nicht von seiner Anwendung abschrecken lassen.

Als Beleg für sein geringes Gewicht und die Genauigkeit, die er zu geben im Stande ist, führe ich eine Kohlensäurebestimmung des *isländischen Doppelspaths* an.

2) Apparat + Salzsäure + Substanz	= 44,0295	Grm.
1) Apparat + Salzsäure	= 43,2610	
Angewandte Substanz	= 0,7685	
Apparate nach der 2. Wägung	= 44,0295	
3) Apparat nach Verlust der Kohlensäure	= 43,6930	
Kohlensäureverlust	= 0,3365	
	= 43,78	p C.
Nach Buchholz Analyse enthält der isländische Doppelspath CO_2	= 43,71	"
Theoretisch sollte er enthalten CO_2	= 44,00	"

Breslau im December 1856.

XXVIII.

Ueber die Amide der Phosphorsäure.

In der Absicht, die Uebertragbarkeit des im Phosphoroxychlorid enthaltenen unorganischen Radicals PO_2 festzustellen, hat H. Schiff (Ann. d. Chem. und Pharm. CI, 299.) eine Reihe Zersetzungen jenes Oxychlorids vorgenommen, deren Resultat folgendes ist:

Triphosphamid, $PO_2N_3H_6$, entsteht, wenn die weisse Substanz, welche beim Zusammenbringen des Phosphoroxychlorids mit trocknem Ammoniakgas sich bildet, mit Wasser behandelt wird. Letzteres löst Salmiak und hinterlässt als schneeweisse unkrystallinische Verbindung das Triphosphamid. Dieses wird durch kochendes Wasser, Kalilauge und verdünnte Säuren kaum, durch Kochen mit concentrirter Salpeter- oder Salzsäure schwer, leichter durch Königswasser angegriffen. Mässig erwärmte englische Schwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure zersetzen die Substanz leicht, in der Lösung befinden sich Ammoniak und Phosphorsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen entwikkelt sich Ammoniak und das Schmelzprodukt enthält nur phosphorsaures Kali. Für sich geglüht giebt die Substanz Ammoniak ab und hinterlässt ein graues Pulver, welches beim Schmelzen mit Aetzkali wieder Ammoniak und phosphorsaures Kali liefert.

Die Analyse geschah durch Schmelzen mit Aetzkali, Auffangen des Ammoniaks und Bestimmung der Phosphorsäure im Retortenrückstand auf die gewöhnliche Art. Es wurden erhalten in 100 Th.:

			Berechnet
Phosphor	32,57	32,8	32,9
Stickstoff	45,60	—	44,60
Wasserstoff	—	—	6,3
Sauerstoff			16,7

Die Zersetzung des Phosphoroxychlorids mit dem Ammoniak hat also nach der Gleichung $PO_2Cl_36NH_3 = PO_2N_3H_6$

und $3NH_4Cl$ statt gefunden und das gebildete Amid entspricht der dreibasischen Phosphorsäure nach dem Typus N_3H_9, also $N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$, indem man sich aus dem dreibasisch phosphorsauren Ammoniak 6 Atome Wasser ausgeschieden vorstellen kann.

Triphenylphosphamid, $PO_2N_3H_3(C_{12}H_5)_3$. Phosphoroxychlorid und wasserfreies Anilin erstarren sogleich zu einer weissen Masse, aus welcher Wasser salzsaures Anilin auszieht und ein weisses Pulver hinterlässt. Dieses giebt mit schmelzendem Kali Anilin und phosphorsaures Kali und besteht aus $N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right.$. Es bildet sich auf analoge Art wie das vorige Amid.

Trinaphthylphosphamid erhält man durch Behandlung von Naphthylamin mit Phosphoroxydul in zugeschmolzenen Röhren bei 100°. Die gefärbte, leicht zersetzbare Substanz, welche nach Behandlung des Inhalts der Röhre mit Wasser zurückbleibt, giebt mit Kali geschmolzen Naphthylamin und phosphorsaures Kali und scheint nach Analogie der vorigen Verbindungen aus $N_3\left\{\begin{matrix}PO_2\\(C_{20}H_7)_3\\H_3\end{matrix}\right.$ zu bestehen.

Sulphotriphosphamid. Wenn Chlorschwefelphosphor, PS_2Cl_3, mit Ammoniakgas behandelt wird, so gewinnt man eine durch kaltes Wasser bald, durch heisses sogleich zersetzbare weisse Substanz, die Salmiak und wahrscheinlich $N_3\left\{\begin{matrix}PS_2\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ enthält.

Auf analoge Weise bildet sich mit Anilin eine Verbindung, die neben salzsaurem Anilin die Verbindung Sulphotriphenylphosphamid $N_3\left\{\begin{matrix}PS_2\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right.$ zu enthalten scheint. Beide Substanzen lassen sich aber nicht von einander trennen.

Monophosphamid. Durch Erhitzen des Triphosphamids unter Luftabschluss liess sich das von Gerhardt dargestellte Biamid $N_2 \left\{ \begin{matrix} PO_2 \\ H_3 \end{matrix} \right.$, welches früher für Phosphorstickstoff galt, nicht gewinnen, wohl aber das Monophosphamid NPO_2. Der Ammoniakverlust betrug 36,25 p. C., die Rechnung verlangt 35,7 p. C., der Phosphorgehalt war = 49,08 p. C., die Rechnung verlangt 51,1 p. C. Das Monophosphamid ist ein weisses schwer zersetzbares Pulver, welches durch Schmelzen mit Kali Ammoniak liefert.

Der Verf. betrachtet also nach dem Bisherigen die Verbindung PO_2 als ein dreibasisches Radical Phosphoryl, welches 3 Atome H zu ersetzen vermag.

Die unter dem Namen Phosphorstickstoff zuerst eingeführte Substanz enthält nach Gerhardt Wasserstoff und ist nach ihm PN_2H; eine Probe des von Wöhler und Liebig dargestellten Produkts gab dem Verf. ebenfalls beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser und der durch Glühen des Sulphotriphosphamids erhaltene schwefelfreie Rückstand scheint gleichfalls PN_2H zu sein.

Wird Phosphoroxychlorid mit absolutem Alkohol behandelt, so erhält man eine durch Wasser leicht zersetzbare ölige Flüssigkeit mit den Eigenschaften des dreibasischen Phosphorsäureäthers.

Bekanntlich bildet sich durch Berührung von PS_2Cl_3 mit Weingeist in der Kälte die Aetherschwefelphosphorsäure $C_4H_5O\dot{H}_2, PS_2O_3$, aber im Kochen bemerkt man den Geruch nach Mercaptan und es scheint, als ob die Aetherschwefelphosphorsäure mit überschüssigem Weingeist in Aetherphosphorsäure und Mercaptan zerfällt.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf phosphorsaures Silberoxyd gelang die Darstellung des Phosphorsäureanhydrids nicht, Phosphorwasserstoff wirkt auf das Oxychlorid nicht ein.

Die Produkte, die aus wasserfreier Phosphorsäure auf Ammoniakgas und Anilin entstehen, werden erst näher untersucht.

Versuche mit $\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$	Der Zusatz an $\dddot{S}$ betrug	Zugesetztes Wasser.	Zeitdauer der Behandlung mit HS	Erfolg.	Bemerkungen.
18 Grs. (enthaltend 5 Grs. $\dddot{S}$) gelöst in 400 Grs. $\dot{H}$	2,5 Grs. in 50 Grs. Wasser	1050 Grs.	4 Stunden	vollständige Ausfällung	Der Niederschlag erschien in allen Versuchen innerhalb 3—10 Minuten nach der Sättigung der Flüssigkeit mit HS.
wie vorher	5,9 Grs. in 100 Grs. $\dot{H}$	1000 „	4 „		
wie vorher	7,5 Grs. in 150 Grs. $\dot{H}$	950 „	4 „		
wie vorher	10 Grs. in 200 Grs. $\dot{H}$	900 „	6 „	eine Spur Zink nicht gefällt	
wie vorher	12,5 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	850 „	6 „	der grösste Theil Zink gefällt	
wie vorher	15 Grs. in 300 Grs. $\dot{H}$	800 „	6 „		
18 Grs. in 500 Grs. $\dot{H}$	10 Grs. in 100 Grs. $\dot{H}$	3900 „	5 „	vollständige Fällung	
eben so	12,5 Grs. in 125 Grs. $\dot{H}$	3875 „	5 „	fast alles Zn gefällt, nach 12 Stunden Stehens Alles	
eben so	15 Grs. in 150 Grs. $\dot{H}$	3850 „	5 „	eine Spur Zn blieb selbst nach 12stündigem Stehen noch gelöst	

Versuche mit Chlorzink.	Zusatz an Salzsäure betrug	Wasser-Zusatz.	Zeitdauer der Behandlung mit HS	Erfolg.	Bemerkungen. Der Niederschlag erschien nach:
10 Grs., enthaltend 5,26 Chlor, gelöst in 250 Grs. $\dot{H}$	2,63 Grs., gelöst in 125 Grs. $\dot{H}$	1125 Grs.	5 Stunden	Fällung von viel Zink, aber nicht vollständig	3 Minuten
eben so	5,26 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	1000 „	do.	nur theilweise Fällung	5 „
eben so	7,89 Grs. in 375 Grs. $\dot{H}$	875 „	do.	nur geringe Fällung	8 „
eben so	1,32 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	1000 „	do.	unvollständige Fällung	3 „
eben so	0,66 Grs. in 125 Grs. $\dot{H}$	1125 „	do.	fast alles Zn gefällt	3 „
eben so	0,33 Grs. in 62 Grs. $\dot{H}$	1188 „	do.	eine Spur nicht gefällt	2 „
eben so	0,165 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	1150 „	do.	vollständige Fällung	2 „
10 Grs. in 110 Grs. $\dot{H}$ gelöst	1,32 Grs. in 250 Grs. $\dot{H}$	4140 „	do.	vollständige Fällung	3 „
eben so	eben so	7140 „	do.	eben so	3 „

grad von 15 bis 20 Grad bei dem Beobachten unter dem Mikroskop fehlt. — Hiernach dürfte es nicht zweifelhaft sein, dass zwei Salze des Ammonium-Eisenchlorid's mit verschiedenem Wassergehalt und verschiedener Krystallform existiren. —

Es ist wohl ziemlich ausgemacht, dass der sogenannte Eisen-Salmiak keine bestimmte chemische Verbindung repräsentirt und dass er sehr verschiedene Mengen Eisenchlorid enthalten kann. Mit dem Mikroskop lässt sich mit Evidenz beobachten, dass geringe Zumischungen des Eisenchlorid's zum Salmiak weiter keinen Einfluss haben, als dass sie die Krystallisationsfähigkeit des Salmiak's unterstützen, im Uebrigen aber nur demselben mechanisch anhängen. —

Im ungefähren Verhältniss von **1:100** setzte ich zu einer gesättigten Salmiaklösung einen Tropfen Eisenchlorid und liess bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Raum langsam verdampfen. Die Krystalle waren in allen Fällen orangegelb bis weissgelb, ja manchmal fast farblos. Die blassgelben und farblosen Krystalle erinnerten ganz deutlich an die federartig an einander gereiheten Oktaëder des Salmiak's. Je hochgelber sie waren, um so mehr näherten sie sich der Octaëderform. In Gegenwart von nur wenig Eisenchlorid werden die Oktaëder des Salmiak's blos isolirt: sie sind aber nur gelb gefärbt, ja manchmal nicht überall gleichmässig gelb; man bemerkt weisse, halbgelbe und orangegelbe Abtheilungen darin. Zuweilen werden sie an einigen Stellen granatroth und dann zeigt der Krystall die prismatischen Farben. — Man bemerkt diese Ungleichheit der Färbung namentlich sehr augenscheinlich an eingetrockneten Tropfen: hier erscheint die Mitte desselben fast farblos nach den Rändern zu gelb werdend und endlich am Rande selbst erscheint er vollständig hochgelb. Dieses kann doch nur in der mechanisch-ungleichen Vertheilung des Eisenchlorid's seinen Grund haben. Es schliesst dieses aber die Annahme einer chemischen Verbindung sicherlich aus.

XXX.
Ueber die Bildung der Salpetersäure.

Von

S. de Luca.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII. (No. 18.) p. 865.)

In Anschluss an seine früheren Untersuchungen (dies. Journ. LXVII, 368.) machte der Verf. auf's Neue Versuche, um die Frage zu entscheiden, ob der Sauerstoff, welcher sich aus den Blättern der Pflanzen durch Einwirkung des Sonnenlichts entwickelt, oder die Luft, welche die Pflanzen während der Vegetation umgiebt, die Eigenschaften des Ozons zeigt.

Bei einer grossen Anzahl von Versuchen mit abgeschnittenen oder nicht abgeschnittenen Blättern verschiedener Pflanzen oder mit ganzen Pflanzen oder in der Nähe einer üppigen Vegetation erhielt der Verf. keine übereinstimmenden Resultate. Es entfärbte sich fast immer das Lakmuspapier, während der Jodkaliumkleister nur in einigen Fällen gebläut wurde. So färbt sich letzterer z. B. nicht bei mehreren Pflanzen aus der Familie der Cacteen, er färbt sich zuweilen durch Einwirkung des Lichts bei Gegenwart von grünen Blättern krautartiger Pflanzen, seltener bei Rosenblättern, häufig in Berührung oder in der Nähe von Rosen und sehr selten an bewohnten Orten.

Der Verf. stellte deshalb, um vergleichende Versuche machen zu können, zwischen der Luft, welche in einem Warmhause eine grosse Anzahl Pflanzen umgiebt und zwischen der freien Atmosphäre an einem von der Vegetation entfernten Orte, drei verschiedene Apparate auf.

Der erste Apparat stand in einem Gewächshause des botanischen Gartens in Paris. Er bestand aus einem 140 Litres fassenden Aspirator, aus welchem die Luft während des Tages langsam zuerst durch zwei Röhren strich, die mit gekrämpelter Baumwolle angefüllt waren, dann durch Schwefelsäure, darauf über Kalium und zuletzt durch eine verdünnte Lösung von reinem Kali gehen musste. Nach 14 Tagen war das Kalium in eine syrupdicke Kalilösung verwandelt, welche immer dünnflüssiger wurde.

Dieser Apparat war 6 Monate (von Ende April 1856 an) in Thätigkeit. Das während dieser Zeit durchgelassene Volumen der Luft mag ungefähr 20,000 Litres betragen haben. Nach dieser Zeit konnte in der Schwefelsäure leicht die Anwesenheit des Ammoniak durch Kali oder Kalk durch den Geruch und Lakmuspapier nachgewiesen werden. Mit der ersten alkalischen Flüssigkeit wurden die Reaktionen der Salpetersäure erhalten, sie lieferte sogar einige kleine Krystalle von salpetersaurem Kali; die beiden andern alkalischen Flüssigkeiten lieferten keine Salpeterkrystalle, zeigten aber die Reaktionen der Salpetersäure.

Die zwei anderen zur Controle dieses Versuchs gleichzeitig aufgestellten Apparate standen im Hofe des Laboratoriums des *College de France.* Der eine bestand aus einem Aspirator von 150—160 Litres Inhalt und zwei Flaschen, von welchen die eine reine Kalilösung, die andere Kalium in kleinen Kugeln enthielt. Der andere Apparat, dem ersten ähnlich, bestand aus einer mit Natronlösung gefüllten und einer zweiten Stücke von Natrium enthaltenden Flasche. Beide Apparate waren ausserdem mit einer langen Glasröhre versehen, die mit gekrämpelter Baumwolle gefüllt war. Die Luft ging also zuerst durch die Glasröhre und wurde durch die Baumwolle von in ihr suspendirten Körpern befreit, strich dann über das Kalium oder Natrium und zuletzt durch die Lösung von Kali oder Natron. Die Apparate waren fast ununterbrochen während des Tages in Gang. Die zum Versuche verwendete Luft kann annähernd für den einen Apparat auf 17,000 Litres, für den zweiten Apparat auf 19,000 Litres geschätzt werden. Nur während eines Monats wurde zwischen der Röhre mit Baumwolle und den Flaschen mit Kalium oder Natrium bei beiden Apparaten eine Röhre mit 5 Kugeln eingeschaltet, welche verdünnte Schwefelsäure enthielten. Folgendes sind die Resultate der beiden Versuche:

Es konnte Ammoniak in der Schwefelsäure beider Apparate nachgewiesen werden. Offenbar stammte dieses Ammoniak aus der Atmosphäre. Es war nicht möglich, auch nur die geringste Menge von Salpetersäure in der Kali- und Natronlösung nachzuweisen, auch in den durch

Zerfliessen des Kalium und Natrium erhaltene Flüssigkeiten konnte keine Salpetersäure gefunden werden.

Diese Thatsachen zeigen, dass alkalische Lösungen keine salpetersauren Salze während des Tages mit einem Luftstrom bilden, der Ammoniak enthält, sobald die Luft von einem weit von aller Vegetation entfernten Ort genommen wird. Sie zeigen, dass im Gegentheil die Luft eines Warmhauses, in welchem viele verschiedene Pflanzen vegetiren, mit alkalischen Lösungen salpetersaure Salze bildet, selbst wenn der Luft durch Schwefelsäure das Ammoniak entzogen ist. Es fragt sich hiernach, ob die Pflanzen wie poröse Körper auf die Elemente der Salpetersäure, welche in der Atmosphäre enthalten sind, wirken? Directe Versuche mit porösen Mineralkörpern, entfernt von aller Vegetation angestellt, beweisen das Gegentheil es wurden dabei keine salpetersauren Salze gebildet.

Diese Thatsachen machen wahrscheinlich, dass der sich aus den Blättern der Pflanzen durch das Licht entwickelnde Sauerstoff Ozon enthält oder besser, dass die Luft, welche die Pflanzen umgiebt, theilweise ozonisirt ist und dass dieses Ozon, obwohl in geringer Menge vorhanden, die Oxydation des Stickstoffs der Luft zu Salpetersäure auf dieselbe Weise bewirkt, wie künstlich bereitetes Ozon mit Luft und Alkalien salpetersaure Salze bildet. Die Frage über die Absorption des Stickstoffs durch die Pflanzen würde sich hiernach zurückführen lassen auf einfache Absorption einer stickstoffhaltigen Verbindung, wie des salpetersauren oder kohlensauren Ammoniaks. Das kohlensaure Salz kann sich in der Atmosphäre bilden und das salpetersaure Ammoniak kann unter dem Einfluss der Vegetation entstehen.

XXXI.
Ueber die Leinölsäure.

Mit einer Untersuchung der Säuren in den trocknenden Oelen beschäftigt hat Dr. E. Schüler (Ann. d. Chem. und Pharm. CI, 252.) zunächst die des Leinöls in Arbeit genommen.

Das eigens zu diesem Behuf kalt gepresste Oel von 0,9347 spec. Gew. bei + 13° C. und rein gelber Farbe wurde bei — 18° C. dicklich durch Abscheidung einer kleinen Menge festen Oels, welches der Verf. nicht mit Sacc als die Glycerinverbindung der Margarinsäure, sondern der Palmitinsäure ansieht.

Die Verseifung, mit schwacher Natronlauge begonnen und mit starker beendigt, lieferte einen hellgelben Seifenleim, der mehrmals ausgesalzen und möglichst von Lauge befreit wurde. Die in viel Wasser gelöste Seife gab bei Zusatz von Chlorcalcium eine körnige Kalkseife, die gut abgepresst mit Aether extrahirt wurde. Das ätherhaltige Filtrat zersetzte man mit kalter Salzsäure, hob die Lösung der fetten Säure in Aether ab, entfernte letztere durch Destillation im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur und band die rückständige dunkelgelbe Säure, in Weingeist und Ammoniak gelöst, durch Zusatz von Chlorbaryum an Baryterde.

Das mit Aether ausgezogene, in Warzen und Körnern wieder abgeschiedene Barytsalz, wiederholt aus Aether umkrystallisirt, stellte ein schneeweisses trocknes Pulver dar und wurde, in *alkoholfreiem* Aether gelöst, durch kalte Salzsäure zerlegt. Mit der abgehobenen Säurelösung verfuhr man zur Entfernung des Aethers wie oben und trocknete die Säure über Schwefelsäure und einem Gemenge von Kalk und Eisenvitriol im Vacuo. Sie war schwach gelb, sehr flüssig, von 0,9206 spec. Gew. bei + 14° C., brach stark das Licht, reagirte schwach und schmeckte wie Ricinölsäure. Bei — 18° C. noch nicht fest, wurde sie nach 10wöchentlichem Stehen an der Luft zäh und dickflüssig,

bildete auf Holz einen Firniss und färbte sich mit salpetriger Säure röthlich, ohne Krystalle abzuscheiden. Die Analyse lieferte für ihre Zusammensetzung folgende Zahlen:

				Berechn.	At.
C	76,10	75,89	76,23	76,07	32
H	11.40	11,12	10,93	11,15	28
O	—	—	—	12,78	4

also die Formel $\dot{H}C_{32}H_{27}O_3$.

Die Salze, welche zur Bestätigung dieser Formel analysirt wurden, gaben so abweichende Resultate, dass der Verf. die Zahlen gar nicht mittheilt. Er sucht den Grund darin, dass die Leinölsäure grosse Neigung habe, saure Salze zu bilden. Uebrigens wird er seine Versuche über die Salze weiter fortsetzen.

Wenn die feste Säure im Leinöl Palmitinsäure ist, so würde das Oel zwei Säuren mit je gleichviel Aequivalenten Kohlenstoff, aber differentem Wasserstoffgehalt besitzen $C_{32}H_{32}O_4 + C_{32}H_{28}O_4$, analog dem Oel der Früchte von *Moringa aptera*, in welchem Behensäure $C_{30}H_{30}O_4$ und Moringasäure $C_{30}H_{28}O_4$ enthalten sind.

XXXII.
Ueber Tricapronylamin.

Wenn nach Th. Petersen und A. Gössmann (Ann. d. Chem. und Pharm. CI, 310.) saures schwefligsaures Oenanthol-Ammoniak mit dem dreifachen Gewicht eines Gemenges aus gleichen Theilen Kalkhydrat und Aetzkalk schnell erhitzt wird, so erhält man neben einer wässrigen ammoniakalischen Flüssigkeit ein gelbes Oel, welches mit verdünnter Sodalösung einige Zeit gekocht und mit Wasser ausgewaschen, im Wasserstoffstrom vorsichtig destillirt wird. Das Destillat ist eine durch schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe etwas verunreinigte Basis, *Tricapronylamin*, die bei durchfallendem Licht blassgelb, bei auffallendem grünlich gelb, stark die innere Dispersion des Lichts zeigt.

eigenthümlich ammoniakalisch aromatisch riecht, laugenhaft schmeckt und alkalisch reagirt. Sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, specifisch leichter als Wasser, siedet bei 260°, treibt Ammoniak nicht aus dessen Salzen, fällt aber Eisenoxyd und Thonerde, letztere wieder auflösend. An der Luft und bei Gegenwart von Wasser färbt sie sich bald braun und mit Säuren liefert sie nur zerfliessliche, leicht veränderliche Salze.

Das Platindoppelsalz erhält man nur gut krystallisirt, wenn die alkoholische Lösung der frischen salzsauren Verbindung so weit verdünnt wird, dass Platinchlorid keinen Niederschlag erzeugt und dann unter der Luftpumpe verdampft. Die gelben glänzenden Blättchen lösen sich schwer in absolutem, besser in gewöhnlichem Alkohol zu violetter Flüssigkeit, gar nicht in Aether und bestehen aus: $C_{36}H_{40}NCl + PtCl_2$:

					Berechnet
C	45,07	44,72			45,45
H	8,18	8,05			8,41
Pt			21,02	20,81	20,77

Die Base gehört zur Kategorie der Nitrilbasen, denn sie nimmt nach längerer Digestion mit Jodäthyl nur 1 At. Aethyl auf und bildet damit das Jodid der Ammoniumbase $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NJ$, welche eine rothe ölartige Flüssigkeit darstellt.

XXXIII.
Ueber eine neue Reihe künstlicher sauerstoffhaltiger Basen.

Von

S. Cloëz.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 9.) p. 482.)

Durch Einwirkung des, jetzt weniger kostspieligen, Natriums auf verschiedene Alkohole erhält man vollkom-

men bestimmte Verbindungen, welche fähig sind, sich durch doppelte Zersetzung oder durch Substitution in neue Körper umzuwandeln, deren Eigenschaften man gewöhnlich voraussehen kann. So werden z. B. die meisten zusammengesetzten Aether erhalten durch wechselseitige Einwirkung von Natriumalkohol auf das Chlorür, welches der mit dem Aether zu verbindenden Säure entspricht. Das Aethernatron giebt z. B. durch Behandlung mit Chlorbenzoyl den Benzoëäther und Chlornatrium, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{14}H_5O_2Cl + C_4H_5NaO_2 = NaCl + C_{14}H_5O_3C_4H_5O.$$

Mit derselben Verbindung und mit Chlorschwefelphosphor erhielt ich kürzlich den neutralen sulphophosphorsauren Aether:

$$PhCl_3S_2 + 3(C_4H_5NaO_2) = 3(NaCl) + PhO_3S_23(C_4H_5O).$$

Wendet man statt des Chlorosulfürs Phosphoroxychlorür an, so entsteht der schon bekannte neutrale Phosphorsäureäther:

$$PCl_3O_2 + 3(C_4H_5NaO_2) = 3NaCl + PhO_53(C_4H_5O).$$

Ich habe versucht, den Cyansäureäther und den Cyanursäureäther durch ein ähnliches Verfahren darzustellen, indem ich die gasförmigen, flüssigen und festen Chlorüre des Cyan auf Natriumalkohol einwirken liess. Die Reaktion geht gut von Statten, die dabei entstehenden Produkte sind aber vollkommen verschieden von denen, welche ich suchte.

Wenn man einen langsamen Strom von gasförmigem Chlorcyan durch eine Auflösung von Aethernatron in absolutem Alkohol streichen lässt, so wird das Gas lebhaft absorbirt und es entsteht ein reichlicher Niederschlag von weissem Chlornatrium, während sich die Temperatur der Mischung sehr bedeutend erhitzt. Nach vollendeter Einwirkung filtrirt man das Chlornatrium ab und entfernt durch Destillation im Wasserbade den Alkohol und das überschüssige Chlorcyan. Es bleibt eine syrupartige Flüssigkeit zurück, welche an den Retortenwänden noch etwas Chlorür absetzt. Sie ist fast geruchlos, nicht ohne Zersetzung flüchtig, die meisten Säuren lösen dieselbe unter Bildung krystallisirbarer, ganz bestimmter Verbindungen. Concentrirte Kalilauge zersetzt die Flüssigkeit in der Wärme

unter Entwickelung von Ammoniak ohne Bildung von Aethyliak. Sie hat nur die Unlöslichkeit in Wasser mit dem Cyansäureäther gemein und kann deshalb durch Waschen von anhängenden Spuren von Chlornatrium gereinigt werden. Nach vollständiger Entfernung aller Beimischung wird die Flüssigkeit während 24 Stunden in der Leere über Schwefelsäure getrocknet.

Das auf diese Weise dargestellte und gereinigte Produkt wurde zur Analyse verwendet. Die den gefundenen Zahlen am Besten entsprechende Formel ist die eines Cyanalkohols, der isomer, aber nicht identisch mit dem Cyansäureäther ist.

$$C_6H_5NO_2 = C_4\binom{H_5}{Cy}O_2 = C_4H_5O, CyO.$$

Die Bildung dieses neuen Körpers, welchen ich *Cyanätholin* nennen will, ist leicht zu erklären, sie findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_4\binom{H_5}{Na}O_2 + CyCl = NaCl + C_4\binom{H_5}{Cy}O_2 = C_6H_5NO_2.$$

Das Cyanätholin gehört, sammt den analogen Produkten aus verschiedenen Alkoholen, zu einer neuen Reihe, welche parallel ist mit derjenigen des Glykokolls, des Albumins, des Leucins etc. Diese zwei Reihen sind sehr nahe stehend, die correspondirenden Glieder beider Reihen haben ähnliche chemische Eigenschaften und man kann von den bekannten Eigenschaften der einen Glieder auf die der andern fast mit Sicherheit schliessen.

Das Cyanätholin ist eine schwach gefärbte, ölige Flüssigkeit; bei 15° ist seine Dichte = 1,1271. Es hat einen etwas bittern, zuletzt sehr unangenehm scharfen Geschmack, sein schwacher Geruch erinnert an den des leichten Weinöls. Beim Erhitzen in einer Retorte zerfällt es in eine farblose, flüchtige Flüssigkeit und einen schwarzen kohligen Rückstand.

Das Cyanätholin ist unlöslich in Wasser; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und mit Aether. Von concentrirter Kalilauge wird es in der Wärme zersetzt; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich und bildet damit eine krystallisirte Verbindung, die mit Platinchlorid ein gelbes

Doppelsalz giebt. Seine schwefelsaure Verbindung erhält man in kleinen, prismatischen Krystallen durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung der Base in Schwefelsäure.

Das salpetersaure Cyanätholin bildet mit salpetersaurem Silberoxyd ein Doppelsalz, welches man in ziemlich grossen Krystallen erhält durch Mischen einer verdünnten Silberlösung mit der gleichfalls verdünnten Lösung des Cyanätholins in sehr wenig überschüssiger Salpetersäure.

Die salpetrige Säure verwandelt das Cyanätholin in eine feste, krystallisirbare und saure Substanz, dabei findet dasselbe Aufbrausen durch entweichenden Stickstoff wie bei Albumin statt. Man erhält dieses saure Produkt durch Einleiten von Stickoxyd in die salpetersaure Lösung des Cyanätholin, es konnte aber, da es in zu geringer Menge erhalten wurde, nicht analysirt werden.

Es wäre von Interesse zu sehen, ob dieser Körper nicht isomer mit Acrylsäure oder ein Homolog der Aepfelsäure oder Fumarsäure ist. Würde sich dies bestätigen, so könnte man hoffen, dass sich die Säure werde künstlich darstellen lassen, indem man von dem Methylalkohol ausgehend sich derselben durch das Natriummethol und das Cyanätholin näherte.

XXXIV.

Ueber die Zusammensetzung und die Produkte des Manioc.

Von

Payen.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV, (No. 9) p. 407.)

Mit dem Namen Manioc bezeichnet man die Wurzelknollen oder die daraus erhaltenen Produkte einer Pflanze (*Jatropha manihot*, *L.*, *Manihot utilissima*, *Euphorbiaceen*, Gruppe der *Ricineen*), welche in ganz Südamerika und Westindien cultivirt wird. Diese sehr ergiebige Pflanze liefert stärkehaltige Wurzelknollen, oft von sehr bedeutender Grösse.

Nach Boussingault giebt es zwei Varietäten der Pflanze, welche in Südamerika mit dem Namen *Yuca dulce* und *Yuca brava* bezeichnet werden. Die letztere hat ihren Namen wegen der giftigen Eigenschaften. Es ist schon längst bekannt, dass der wirksame Stoff flüchtig oder sehr veränderlich durch die Wärme ist; denn Thiere, welche rohe Knollen fressen, bekommen sehr schwere Zufälle. Der Saft derselben tödtet augenblicklich Fliegen, welche ihn eingeathmet haben. Dagegen wird der Maniocteig für Menschen und Thiere geniessbar, wenn man ihn kocht oder gelinde röstet. Er ist in diesem Zustande eines der kostbarsten und reichlichsten Nahrungsmittel in den Tropenländern.

Die Darstellung der aus dem Manioc bereiteten Nahrungsmittel ist sehr einfach: Die Knollen werden grob zerrieben, wobei ein Theil ihres Saftes ausfliesst. Der abgetropfte Brei wird in irdenen Töpfen bis zum gelinden Rösten der mit den Gefässwänden in Berührung kommenden Theile erhitzt und bildet dann die *Cassave*, welche das Brod bei den Eingebornen des Landes ersetzt.

Die kleine Menge Stärke, welche sich aus dem Safte absetzt, wird gewöhnlich in Form von Körnern gebracht, indem man die feuchte Masse auf Platten erhitzt.

Diese Methode, welche ohne Zweifel so ausgeführt wird, um das Gift zu zerstören, liefert das nach Europa eingeführte Luxusnahrungsmittel *Tapioka*, das jetzt auch aus andern stärkehaltigen Pflanzen fabricirt wird.

An den mir zugekommenen Proben machte ich folgende Beobachtungen:

Die birnförmigen oder länglichen Wurzelknollen des Manioc lassen sich im frischen Zustande, oder nachdem sie während 6 Stunden in Wasser eingeweicht wurden, leicht von ihrer Rinde befreien.

Die äusserlich braun, im Innern weisslich gefärbte Rinde giebt ihren Farbstoff nicht direct an Wasser ab; färbt aber das Wasser braun unter Einwirkung von Luft und von Ammoniak.

Successiv mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, dann mit wenig überschüssigem Ammoniak behandelt, erhält

man von der Rinde eine braune Flüssigkeit, aus welcher nach dem Wegschaffen des überschüssigen Ammoniaks durch einen heissen Luftstrom, durch überschüssige Schwefelsäure gelatinöse Pektinsäure gefällt wird. Das Gewebe wird hierbei nicht zerstört.

Das Zellengewebe dieser Rinde enthält nur sehr wenig Stärke in äusserst kleinen Körnern. Die braune Epidermis derselben enthält im getrockneten Zustande 0,812 Stickstoff, entsprechend 5,278 stickstoffhaltiger Substanz und enthält ausserdem Fett und Kieselsäure.

Die weissliche Knollensubstanz, welcher die Gefässbündel anhängen, unterscheidet sich wesentlich von den Rindentheilen.

Sie enthält viel mehr und grössere Stärkemehlkörner von kugeliger Gestalt und sternförmiger Gruppirung. Durch aufeinanderfolgende Einwirkung von verdünnter Salzsäure, Wasser, Ammoniak und Luft erhält man keinen braunen Farbstoff. Behandelt man dünne Querschnitte auf diese Weise, so bleiben die hellen in Form von strahlenförmigen Bündeln ungelöst zurück.

Die ammoniakalische Lösung gab beim Sättigen mit Schwefelsäure einen gelatinösen Niederschlag von Pektinsäure. —

Wasserdampf führt aus dem Fleische des Manioc Cyanwasserstoffsäure mit fort, die, obwohl sie nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, doch die giftige Eigenschaft der rohen Pflanze bedingen kann. Da dieselbe aber in reinem Zustande schon bei 26° flüchtig ist und in allen Fällen gewiss im Wasserbade bei 100° ausgetrieben wird, so kann sie durch Kochen oder Trocknen des Fleisches leicht entfernt werden. Man kann sie leicht nachweisen, wenn man den Brei in einem Ballon erhitzt und die Dämpfe in verdünnte, durch Eis abgekühlte Kalilösung leitet. Nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd zur kalischen Lösung entsteht ein brauner Niederschlag, der durch Auflösen in Salzsäure in Berlinerblau übergeht und gewogen werden kann.

100 Grm. normaler Knollen gaben Berlinerblau, welches 0,004 Grm. Cyanwasserstoffsäure entspricht; sie

enthielten folglich 0,00012 Grm. auf trockne Substanz berechnet. Es ist wahrscheinlich, dass die frischen Wurzeln der giftigen Species mehr Cyanwasserstoffsäure geben würden. Uebrigens wurde unter den flüchtigen Produkten des Maniocfleisches sonst keine giftige Substanz gefunden.

Die mir zu Gebote stehenden Knollen gaben bei der Untersuchung auf ihren Stärkegehalt folgende Resultate:

Wasser	63,21	21,00	Stärke, direct ausgezogen durch Reiben und Sieben
Trockensubstanz	36,79 =	6,05	Stärke, in Dextrin und Glucose durch Schwefelsäure ungewandelt, welche etwas von den Salzen aufnimmt
	100,00	7,70	in reinem Wasser lösliche Substanz
		1,59	Cellulose, Pectose, Pektinsäure, Kieselsäure, Fettsubstanz

Eine andere, entschälte Knolle, wie sie jedenfalls zur Darstellung der Cassave und Tapioca angewendet werden, gab ein im Wasser- und Stärkegehalt abweichendes Resultat. Sie enthielt:

Wasesr	67,65	23,10	Stärkemehl
Trockensubstanz	32,35 =	5,53	gummi-, zuckerartige und verwandte Stoffe
	100,00	1,17	Stickstoffhaltige Substanz, enthaltend 0,18 Stickstoff = 0,542 auf Trockensubstanz berechnet
		1,50	Cellulose, Pectose und Pektinsäure
		0,40	Fette und flüchtige Oele
		0,65	Mineralische Bestandtheile

Bei diesem grossen Stärkegehalt der Knollen wäre es jedenfalls zweckmässig, dieselben ähnlich wie die Kartoffeln auf Stärke zu verarbeiten, man würde in allen Fällen ein nicht giftiges Edukt erhalten. Vielleicht würde die Alkoholgewinnung, indem man die Stärke durch Diastase oder Schwefelsäure umwandelt, mit noch grösserem Vortheil verknüpft sein, die Schlempe würde ein werthvolles Viehfutter geben und durch Kochen gänzlich vom Gifte befreit sein. Der Alkohol könnte durch Rectification leicht von der Cyanwasserstoffsäure getrennt werden.

Aus vorstehender Untersuchung ergaben sich nun folgende Resultate:

1) Die Knollen des Manioc gehören zu den stärkereichsten Substanzen.

2) Ihre Rinde enthält nur sehr wenig und viel kleinere Stärkekörner, sie enthält ausserdem einen braunen Farbstoff, der in der weisslichen Masse der Knollen nicht vorkommt.

3) Die giftige Art enthält im frischen Zustande Cyanwasserstoffsäure, welche wegen ihrer grossen Flüchtigkeit leicht entfernt werden kann.

4) Sie enthält auch ein Fett (theils krystallinisch, theils flüssig) von scharfem anhaltenden Geschmack.

5) Die directe Verarbeitung des Manioc auf Stärke oder Zucker und Alkohol wäre jedenfalls zweckmässiger, als die Darstellung von Cassave und Tapioca aus derselben.

XXXV.
Notizen.

1) *Ueber eine neue Oxydationsstufe des Siliciums*

hat Wöhler in einem Briefe an Dumas (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 16) p. 834) folgende Mittheilung gemacht:

Als Buff und ich Versuche über die Leitungsfähigkeit des Aluminiums für den elektrischen Strom machten, bemerkten wir, dass wenn dieses Metall als positiver Pol in eine Lösung von Chlornatrium gebracht wird, sich ein Gas entwickelt, welches die auffallende Eigenschaft hat, sich an der Luft von selbst zu entzünden und mit Sauerstoff gemengt stark zu detoniren. Da wir vermutheten, dass dasselbe durch das in dem angewendeten Aluminium enthaltene Silicium entstanden sei, so versuchten wir es auf rein chemischem Wege darzustellen. Wir erhitzten Silicium in einem Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas bis zum schwachen Rothglühen, wobei leicht eine Zersetzung des Gases eintrat, es entstand Wasserstoffgas, zu gleicher Zeit aber ein neues Chlorür von Silicium. Dieses ist eine rauchende Flüssigkeit, welche sehr beweglich und

flüchtiger als das gewöhnliche Chlorür, $SiCl_3$, ist. Es wird durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und ein neues Oxyd von Silicium zersetzt. Dieses Oxyd ist weiss, etwas löslich in Wasser und sehr löslich in den Alkalien, selbst in Ammoniak, unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Kieselsäure. An der Luft erhitzt entzündet es sich und verbrennt unter Wasserstoffentwicklung mit sehr weissem Lichte. Wir werden später die Zusammensetzung des Oxyds und des entsprechenden Chlorürs veröffentlichen.

---

2) *Ueber die Silicate.*

Von E. Fremy.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 25.) pag. 1146.)

Unsere Kenntniss der Silicate ist trotz der zahlreich vorhandenen Analysen noch eine sehr unvollkommene. Obwohl die Analysen einiger Doppelsilicate zeigen, dass in ihnen das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basen dasselbe ist, wie es in neutralen schwefelsauren Salzen gefunden wird, war es bisher doch noch nicht möglich, auf dieses Resultat hin durch synthetische Versuche Silicate künstlich darzustellen, welche als neutrale betrachtet werden könnten. Die Fundamentaleigenschaften der Silicate waren bisher kaum Gegenstand einer Untersuchung, man ist z. B. noch nicht im Stande, zu erklären, warum die einen Silicate durch Säuren zersetzt werden, während bei andern dies nicht stattfindet.

Ich habe daher eine abermalige Untersuchung der Silicate unternommen und dabei hauptsächlich die Ursachen zu finden gesucht, welche die Sättigungscapacität der Kieselsäure verändern können.

Durch meine Versuche über die Metallsäuren*) gewann ich die Ansicht, dass die Kieselsäure in den zwei isomeren Zuständen, wie wir sie im Quarz und der auf chemischem

---

*) Dies. Journ. XXXI, 482 und XXXIV, 97 und 257.

Wege ausgeschiedenen Kieselsäure finden, verschiedene Sättigungscapacität besitze. Diese Vermuthung wurde durch die folgenden Versuche bestätigt.

Wenn man Kieselsäurehydrat im Ueberschuss und bei niedriger Temperatur mit Alkalien zusammenbringt, so entsteht eine erste Reihe von Silicaten, welche in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Man erhält sie durch Fällen mit Alkohol oder besser, wenn man ihre wässrige Lösung verdampft, wobei sie sich als gelatinöse Masse ausscheiden. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formeln repräsentirt:

$$(SiO_3)KO + aq, (SiO_3)_2NaO, 20HO.$$

Sie erleiden in der Wärme eine sehr auffallende Veränderung. Bringt man sie nach schwachem Glühen mit Wasser zusammen, so lösen sie sich nicht mehr; sie hinterlassen einen unlöslichen kieselhaltigen Rückstand und geben an das Wasser fast reines Alkali ab. Erhitzt man sie dagegen bis zum lebhaften Rothglühen, so erhält man Kieselsäure, welche das Glas ritzt, und welche nicht mehr von Säuren und schmelzenden Alkalien angegriffen wird, welche also einige Eigenschaften des Quarzes besitzt. Werden diese Silicate nur schwach geglüht, so behält die Kieselsäure die Eigenschaft, sich in verdünnten Alkalien aufzulösen und zahlreiche Analysen zeigten, dass die durch einfaches Glühen erhaltene Kieselsäure chemisch rein ist. Diese auffallende Zersetzung der Silicate rührt wahrscheinlich von einer Art Deshydratation her, oder auch von einer isomeren Modification der Kieselsäure, welche, indem sie sich dem Zustande des Quarzes nähert, nach und nach ihre Affinität zu den Basen verliert.

Nach diesen Beobachtungen scheint sich auch der Uebergang des Kalis aus den Feldspathgesteinen in die Pflanzen, über welchen wir bisher nichts Sicheres wussten, erklären zu lassen; denn sie zeigen, dass es eine Klasse alkalischer Silicate giebt, vergleichbar denen, welche aus den Feldspathen entstehen, und welche äusserst leicht zersetzt werden, wobei sie Kieselsäure und freies Alkali geben.

Das Brennen der Erden in der Agrikultur beweist, dass der Thon bisweilen durch die Hitze zersetzbare Silicate enthält. Die Wirkung des gebrannten Thons kann man nach Liebig einer Zersetzung der Silicate zuschreiben, durch welche Kali frei und dadurch den Pflanzen zugänglich gemacht wird.

Aus den oben erwähnten Silicaten entstehen selbst bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali neue Silicate von folgender Zusammensetzung:

$$(SiO_3)_3 2KO + aq \qquad (SiO_3)_3 2NaO + aq$$

Diese Salze sind beständiger als die zuerst erwähnten und scheiden beim Erhitzen nur einen Theil ihrer Basis ab. Beim Kochen mit Alkali entstehen daraus die neuen Verbindungen:

$$(SiO_3)_3, 3KO + aq; \; (SiO_3)_3 3NaO + aq.$$

Diese Silicate sind, wie die der vorigen Reihe, unkrystallisirbar, aber viel beständiger; sie zersetzen sich nicht beim Glühen und sind, selbst nachdem sie bis zum Rothglühen erhitzt worden, noch löslich in Wasser.

Glüht man endlich die letztern Salze im Silbertiegel mit überschüssigem Alkali oder besser, schmilzt man Quarz mit Kali oder Natron, so entsteht eine vierte Reihe sehr beständiger und leicht krystallisirender Silicate. Das Natronsilicat dieser Reihe, welches man in sehr grossen Krystallen erhält, hat die Zusammensetzung:

$$(SiO_3)_4 NaO, 26HO$$ *)

Aus diesen Versuchen glaube ich daher folgendes schliessen zu können:

1) Die Kieselsäure ist polybasisch und bildet mehrere Reihen von Salzen, welche sich durch ihre allgemeinen Eigenschaften und die Menge der Base, welche sie enthalten, von einander unterscheiden.

---

*) Ich werde bei vollständiger Untersuchung der Silicate prüfen, ob dieses krystallisirte Silicat identisch mit dem von Fritzsche beschriebenen ist.

2) Die Salze der ersten Reihe werden durch blosses Glühen zersetzt und geben reine Kieselsäure in den zwei isomeren Zuständen. Die Salze der letztern Reihe sind dagegen sehr beständig.

---

3) *Zur Kenntniss des Harnstoffs.*

Analog den von Werther dargestellten Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen (s. ds. Journ. XXXV, 51) haben Dr. C. Neubauer und G. Kerner (Ann. d. Chem. und Pharm. CI, 337) eine Reihe anderer dargestellt.

Harnstoff-Chlorcadmium, $C_2H_4N_2O_2 + 2.CdCl$, erhält man sowohl aus alkoholischen Lösungen beider Substanzen sogleich als schweres Krystallmehl, als auch aus wässrigen in grossen schönen Drusen nadelförmiger Krystalle. Die Verbindung ist äusserst leicht in Wasser löslich, giebt mit Salpeter- und Oxalsäure sogleich Niederschläge und hinterlässt bei gelindem Erhitzen geschmolzenes Chlorcadmium.

Harnstoff-Chlorzink, $C_2H_4N_2O_2 + ZnCl$, scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure in glashellen, harten, sehr zerfliesslichen Krystallen aus, die in wenig absolutem Alkohol sich lösen und ebenfalls durch Salpeter- und Oxalsäure sogleich gefällt werden.

Harnstoff-Kupferchlorid, $C_2H_4N_2O_2 + CuCl$, ist nur schwer in schönen blauen Krystalldrusen zu erhalten, wenn die wässrige, mit etwas Salzsäure versetzte Lösung langsam über Schwefelsäure verdunstet. Aus alkoholischer Lösung setzt sich meistens ein weisslich-blaues, in Wasser und Salzsäure schwer lösliches Pulver ab, welches ebenfalls Kupfer und Harnstoff enthält. In Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung eines weisslichen Pulvers.

Die Verf. haben die von Natanson (s. dies. Journ. LXIX, pag. 255) angegebenen Darstellungsmethoden des Harnstoffs aus Urethan und aus Chlorkohlenoxydgas wiederholt und bestätigen vollkommen diese Angaben, so wie die Identität des auf diese Art mit dem nach den andern Methoden gewonnenen Harnstoff. Sie sind auch der Ansicht, dass wenn man Aethylamin, Methylamin etc. statt

des Ammoniaks auf Urethan einwirken lasse, wahrscheinlich die sogenannten copulirten Harnstoffe, der Methylharnstoff etc., entstehen werden. Denn die Zersetzung:

$$C_4H_5OC_2O_3NH_2 \text{ und } NH_3 = C_2H_4N_2O_2 \text{ und } C_4H_6O_2$$

ist analog der:

$$C_4H_5OC_2H_3NH_2 \text{ und } C_2H_5N = C_2{}^{H_3}_{C_2H_3}N_2O_2 \text{ und } C_4H_6O_2.$$

---

4) *Ueber das Verhalten der Harnsäure zu der alkalischen Kupferoxydlösung.*

Von N. J. Berlin.

Um den Grund der Unzuverlässigkeit der sogenannten Trommer'schen Probe bei der qualitativen sowohl als bei der quantitativen Ausmittelung des Zuckers im Harn zu finden, prüfte ich die normalen Harnbestandtheile auf ihr Verhalten zu einer alkalischen Kupferoxydlösung. Als ich dabei die alkalische Auflösung von weinsaurem Kupferoxyd (Fehling'sche Flüssigkeit) mit einer kleinen Menge Harnsäure kochte, wurde die blaue Flüssigkeit bald gelb und es entstand ein gelbrother Niederschlag, dessen Farbe bei fortgesetztem Kochen ins Rothbraune überging. Dadurch wurde ich veranlasst, das Verhalten der Harnsäure zu der Kupferoxydlösung etwas genauer zu ermitteln.

Wenn man eine Auflösung von Harnsäure in Kali zu der alkalischen Kupferoxydlösung mischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher, so lange er in der blauen Flüssigkeit liegen bleibt, blassblau aussieht, welcher aber, auf's Filter genommen und ausgewaschen, weiss ist. Nach dem Trocknen zeigt er sich unter dem Mikroskop krystallinisch. Von diesem Niederschlage, der sich an der Luft nicht verändert, sollte man glauben, er sei harnsaures Kupferoxyd; dem ist aber nicht so. Denn durch Behandlung desselben mit Chlorwasserstoffsäure wird zwar ein weisses Pulver abgeschieden, welches mit Salpetersäure die gewöhnliche Harnsäurereaction giebt; aber die chlorwasserstoffsaure Auflösung giebt mit Kali einen gelben und mit Kalium-

eisencyanür einen weissen, an der Luft sich bald bräunenden Niederschlag. Die Verbindung ist also harnsaures Kupferoxydul; und bei ihrer Entstehung hat ein Theil der Harnsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur so viel Kupferoxyd reducirt, als die übrige Harnsäure zur Bildung des Salzes nöthig hatte.

Der weisse Niederschlag wird durch Kochen mit Wasser oder Kalilauge nicht verändert; wird er aber mit der alkalischen Kupferoxydlösung gekocht, so geht die weisse Farbe in eine braunrothe oder zuweilen zinnoberrothe über, während die blaue Flüssigkeit sich entfärbt. Der so gewonnene Niederschlag ist fein und schwer, lässt sich ohne Veränderung auswaschen und trocknen. Beim Erhitzen riecht er nicht brenzlich und wird nicht geschwärzt. Von Chlorwasserstoffsäure wird er ohne Rückstand aufgenommen und die Auflösung reagirt wie Kupferchlorür. Die Harnsäure im harnsauren Kupferoxydul hat demnach beim Kochen mit der alkalischen Kupferlösung das Kupferoxyd reducirt.

Was bei dieser Reduction des Kupferoxyds aus der Harnsäure geworden ist, habe ich noch nicht ausgemittelt.

---

5) *Ueber Leucin und Alanin.*

Nach Versuchen von Schwanert, welche H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 295) mittheilt, zerfällt das Leucin bei der trocknen Destillation zwischen 184—200° fast ganz in kohlensaures Amylamin, es bleibt nur ein unbedeutender brauner Rückstand in der Retorte, wenn vorsichtig erhitzt wird. Das Destillat riecht eigenthümlich brenzlich, erstarrt in niederer Temperatur zu weichen Krystallblättern, löst sich fast völlig in Wasser und eben so in Säuren unter Kohlensäureentwicklung. Die salzsaure Lösung liefert verdampft grosse blättrige Krystalle, die sich mit Ausnahme von etwas Salmiak in absolutem Alkohol lösen, und diese Lösung mit concentrirter Kalilauge geschüttelt giebt ein an der Oberfläche schwimmendes Oel,

welches bei 95° siedet und die Eigenschaften des Amylamins besitzt. Das Platindoppelsalz enthielt 33,5 p. C. Platin, die Rechnung verlangt 33,6 p. C.

Das Leucin war durch Kochen von Horn mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Da dasselbe auch durch Schmelzen von Proteïnsubstanzen mit Kalihydrat entsteht, so dürfte man bei diesem Process auch Amylamin in den Destillationsprodukten erwarten und man erhielt in der That aus Horn direct 4—5 p. C. Amylamin.

Aus Alanin bildet sich bei trockner Destillation kohlensaures Aethylamin, welches man auf analoge Weise, wie vorher beschrieben, darstellte und durch Analyse des Platindoppelsalzes als solches feststellte.

Darnach ist es höchst wahrscheinlich, dass das Glykokoll Methylamin liefern wird.

Der Berichterstatter enthält sich, aus den obigen Thatsachen Schlüsse auf die Anordnung der Elemente in dem Leucin und Alanin zu machen und weist nur auf die analoge Zersetzung der Anthranilsäure in Kohlensäure und Anilin hin. Aber diese Zersetzung durch trockne Destillation hat den letzten Schritt des Weges gezeigt, vermittelst dessen man zur Gewinnung von Alkoholen aus ihren Säuren gelangen kann. Denn wenn man Salze der letzteren mit ameisensauren Salzen destillirt (Piria), so entstehen Aldehyde, und wenn diese in ihren Verbindungen mit Ammoniak mit Salzsäure und Blausäure digerirt werden (Strecker), so bilden sich die Homologa des Glykokolls, aus diesen die Aminbasen (wie oben gezeigt) und aus letzteren endlich mittelst salpetriger Säure bekanntlich die salpetrigsauren Aetherarten, welche zur Ueberführung in Alkohole nur der Zersetzung durch Alkalien bedürfen.

---

6) *Ueber Tyrosin.*

Das Tyrosin, dessen sich C. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 314) zu den nachfolgenden Versuchen bedient hat, wurde durch Kochen von Horn oder Käse mit verdünnter Schwefelsäure während 24 Stunden, Absättigen mit Kalk und Fällen des Ueberschusses an letzterem mittelst Oxalsäure dargestellt.

Die salzsaure Verbindung, gewonnen durch Sättigung des Tyrosins mit Chlorwasserstoffgas in einer Röhre, enthielt 16,66 — 16,90 p. C. HCl (berechnet 16,76 p. C.), ist leicht löslich in absolutem und in warmem 85procentigen Alkohol, zersetzt sich aber bald unter Abscheidung von Tyrosin; letzteres geschieht sogleich bei Zusatz von Wasser zur Verbindung. Aber man kann dennoch die salzsaure Verbindung in harten Krystallen erhalten, wenn die Lösung in concentrirter Salzsäure freiwillig verdunstet. Auf keine Weise konnte man ein Doppelsalz mit Platinchlorid gewinnen.

In Alkalien und alkalischen Erden ist Tyrosin leicht löslich und giebt damit krystallisirte Verbindungen, die jedoch in der stöchiometrischen Zusammensetzung schwanken. Einmal enthielt die Kalkverbindung so viel Kalk, als der Formel $C_{18}H_{10}CaNO_6$ entspricht. Wasser wirkt auf diese Verbindungen eben so zersetzend, wie auf die mit Säuren.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure und Wasser lieferte Tyrosin unter Gasentwickelung eine gelbe Lösung, die nach Absättigung mit kohlensaurem Baryt, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Weingeist eine alkoholische Lösung gab, aus der beim freiwilligen Verdampfen ein rothgelber krystallinischer Niederschlag sich absetzte. Derselbe verlor bei 100° noch 7,1 p. C. Wasser und enthielt 57,8 p. C. Baryum.

Bleisuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure zersetzen das Tyrosin unter Kohlensäureentwicklung. Die braune, von Schwefelsäure befreite Lösung giebt mit absolutem

Alkohol einen amorphen, dunkeln Niederschlag, und das Filtrat beim Verdampfen mikroskopische Prismen.

Die Lösung des Tyrosins in Bromwasser färbt sich beim Erhitzen braun und liefert ein milchiges Destillat vom Geruch nach Bittermandelöl, aber beim langsamen Verdunsten giebt sie einen braunen krystallinischen Rückstand. —

Chlor bildet bei Gegenwart von Wasser aus Tyrosin eine harzähnliche, in absolutem Alkohol leicht lösliche Substanz.

---

7) *Ueber Phenylverbindungen.*

Ueber Cyanphenyl (Benzonitril) und Phenylcarbaminsäure theilt H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 93) Folgendes mit:

Cyanphenyl bildet sich ausser auf die früher (s. dies. Journ. LXIX, p. 315) mitgetheilte Art noch auf dreierlei Weise:

1) Durch Erwärmung von Chlorbenzoyl mit cyansaurem Kali und Destillation oder Behandlung mit Aether:

$$C_{14}H_5O_2Cl \text{ und } \dot{K}\dot{C}y = C_{14}H_5N, KCl \text{ und } 2\ddot{C}.$$

2) Durch trockne Destillation eines innigen Gemenges von wasserfreier Benzoësäure und cyansaurem Kali:

$$2.C_{14}H_5O_3 \text{ und } 2\dot{K}\dot{C}y = 2C_{14}H_5N, 2\dot{K}\ddot{C} \text{ und } 2\ddot{C}.$$

Die Ausbeute ist aber gering.

3) Durch trockne Destillation eines Gemenges von wasserfreier Benzoësäure mit Schwefelcyankalium:

$$2.C_{14}H_5O_3 \text{ und } 2KC\overset{\prime\prime}{y} = 2.C_{14}H_5N, 2\dot{K}\ddot{C} \text{ und } 2CS_2.$$

Durch Destillation von Cyankalium mit phenylschwefelsaurem Salz erhielt der Verf. eben so wenig wie Hofmann Cyanphenyl. Auch gelang es ihm nicht, durch Anwendung von Schwefelkalium Schwefelphenyl zu gewinnen.

Phenylcarbaminsäure (Benzaminsäure) erhält man am wohlfeilsten durch Digestion der Nitrobenzoësäure mit Eisenfeilspähnen und Essigsäure, Abdampfen, Behandlung der trocknen Masse mit Kalilauge und Zersetzung der

concentrirten Kaliflüssigkeit mit Salzsäure. Einmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Säure liefert sie rein. Aus der Mutterlauge gewinnt man den letzten Antheil durch Verdampfen und Ausziehen der trocknen Masse mit wenig absolutem Alkohol.

---

8) *Ueber die wasserfreie Anissäure.*

F. Pisani (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 16) p. 837) ist es gelungen, nach Gerhardt's Methode durch Behandlung des anissauren Natrons mit Phosphoroxychlorür das Anhydrid der Anissäure nach folgendem Vorgang darzustellen:

$$6\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\Na\end{matrix}\right\}O + PhCl_2O = \left.\begin{matrix}PhO\\Na_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + 3\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O.$$

Das vollkommen getrocknete anissaure Natron wird im gepulverten Zustande in einem Ballon mit der Menge Oxychlorür erhitzt, welche die Rechnung verlangt. Nach Beendigung der Reaction bringt man zum Retorteninhalt kaltes Wasser und filtrirt ab. Die auf dem Filter zurückbleibende wasserfreie Säure wird gut abgewaschen, zwischen Papier gepresst und dann aus Aether umkrystallisirt.

Die *wasserfreie Anissäure* krystallisirt in kleinen seidenglänzenden Nadeln, welche um einen gemeinschaftlichen Punkt gruppirt sind. Sie ist unlöslich in Wasser und schmilzt in demselben bei der Siedhitze. Alkohol und Aether lösen sie leicht, besonders in der Wärme; in einer Mischung beider ist sie noch löslicher. Sie ist unlöslich in Kali und in Ammoniak, beim Erwärmen wird sie durch diese Alkalien in gewöhnliche Säure umgewandelt. Dieselbe Umwandlung findet durch längeres Kochen mit Wasser statt. Sie schmilzt bei 99° und destillirt in höherer Temperatur. Die Analyse ergab:

	Gefund.	Berechn.
C =	66,95	67,13
H =	5,17	4,89

$$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O.$$

Einwirkung der Wärme auf das anissaure Ammoniak. Man weiss, dass die Ammoniaksalze der Benzoësäure, Cuminsäure und einiger anderer einbasischer, organischer Säuren beim Erhitzen ein Nitril und gleichzeitig Wasser geben. Es war zu vermuthen, dass auch das anissaure Ammoniak diese Reaction gebe, dies ist jedoch nicht der Fall. Dieses Salz zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak und gewöhnliche Anissäure, deren Schmelzpunkt aber einige Grade höher liegt. Die Analyse dieser Säure ergab folgende Werthe:

	Gefunden.		Berechn.	
C	62,75	62,99	63,15	$\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O.$
H	5,28	5,40	5,26	

---

9) *Krystallisirtes Platin.*

(Aus einem Briefe des Herrn Blaufarbenwerks-Chemiker O. Köttig.)

Ich brachte in einen kleinen Porcellantiegel einen Streifen starkes Platinblech und füllte ihn dann zur Hälfte mit Salpeterkrystallen, stellte diesen mit einem Porcellandeckel versehenen Tiegel in einen grössern Thontiegel, verdeckte auch diesen und übergab denselben einem mehrstündigen sehr starken Rothglühfeuer. Das Resultat der Schmelzung habe ich mir erlaubt beizufügen. Es sind mikroskopisch kleine oktaëdrische Platinkrystalle, die die Wände des Tiegels und die Oberfläche der geschmolzenen Masse überzogen hatten. Man kann wohl annehmen, dass sich zunächst eine Platinoxydkaliverbindung bildete, die sich bei stärkerer Glühhitze, vielleicht unter gleichzeitiger Einwirkung des Tiegelmaterials, zerlegte. In Salz- oder Salpetersäure sind die Krystalle unlöslich, in einem Gemisch beider Säuren aber leicht auflöslich*).

*) Die mir übersandte Probe erscheint unter dem Mikroskop als durchaus aus zusammengehäuften unvollkommen ausgebildeten Oktaëdern von prachtvollem Glanze bestehend. E.

10) *Eine Bemerkung über Lefort's Atomgewichtsbestimmung des Chroms.*

Von N. J. Berlin.

Nachdem das Atomgewicht des Chroms 1845 von Peligot und von mir zu 328—329 bestimmt wurde, fand Moberg einige Jahre später durch Glühen des krystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten (theilweise fatescirten?) schwefelsauren Chromoxyd-Ammoniumoxyds die Zahl 335, und durch Glühen desselben Salzes, zwischen Fliesspapier getrocknet, die Zahl 329.

Im Jahre 1850 wurden Versuche von Lefort angestellt, um das Atomgewicht dieses Metalls durch Umwandlung einer gewogenen Menge chromsauren Baryts in schwefelsauren zu bestimmen. Das Mittelresultat 14 unter einander gut übereinstimmender Versuche wurde von Lefort zu 333,5 berechnet, und diese Zahl ist von vielen Seiten als die richtigste angenommen worden. Lefort hat sich indessen verrechnet, denn bei seiner Annahme: BaO = 954,6, wird aus seinen Versuchen (100 BaO, CrO_3 gaben 60,20 BaO, SO_3) das Atomgewicht des Chroms nicht zu 333,5, sondern zu 330,6 berechnet.

Bei BaO = 957,5 wird Cr = 331.

Man könnte sonst gegen Lefort's Versuche, so wie gegen die von Wildenstein später angestellten (Cr = 334,5) den nicht unbegründeten Einwurf machen, dass auf den von beiden diesen Chemikern eingeschlagenen Wegen ein völlig richtiges Resultat kaum zu erwarten sei, da bei Niederschlägen der unlöslichen Barytsalze eine kleine Menge des in der Auflösung befindlichen Salzes fast immer mitgerissen wird.

11) *Verbindungen der Arachinsäure mit Aetherarten.*

Bei seiner Untersuchung des Erdnussöls hat Dr. G. C. Caldwell (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, p. 97) auch verschiedene Aether der Arachinsäure dargestellt.

Das *arachinsaure Aethyloxyd* hatte dieselben Eigenschaften, die schon von Gössmann (s. ds. Journ. LXI, 237) angegeben sind.

Das *arachinsaure Methyloxyd* bildet weisse perlmutterglänzende Schuppen von 54—54,5° Schmelzpunkt, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, krystallinisch erstarren und nicht ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Die Analyse lieferte die Formel:

$$C_{42}H_{42}O_4,$$

in 100 Theilen:

			Berechnet.
C	77,47	—	77,30
H	12,59	13,04	12,59

Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Arachinsäure in Holzgeist und Umkrystallisiren bis zur Constanz des Schmelzpunkts.

Das *arachinsaure Amyloxyd*, auf dieselbe Art wie die vorige Verbindung bereitet, krystallisirt in schönen glänzenden Schuppen, die bei 44,8—45° schmelzen, bei 44° halbdurchsichtig krystallinisch erstarren, beim Erhitzen sich zersetzen und leicht in kaltem Aether und heissem Alkohol löslich sind. Die Zusammensetzung ist:

$$C_{50}H_{50}O_4,$$

in 100 Theilen:

			Berechnet.
C	78,49	78,35	78,53
H	13,27	13,23	13,09

XXXVI.
Vermischte Mittheilungen.

Von

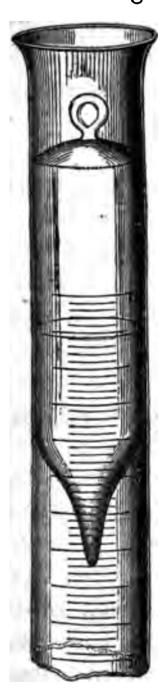
O. L. Erdmann.

1) *Schwimmer-Bürette.*

Mohr's Quetschhahn-Bürette, deren zweckmässige und bequeme Einrichtung die älteren Büretten immer mehr verdrängt, theilt mit den letzteren noch den Uebelstand, dass ein genaues Ablesen der Scalentheile auch bei Anwendung des von Mohr empfohlenen Verfahrens sehr schwierig ist. Ich habe versucht, mittelst eines in die Bürette gebrachten Schwimmers die Ablesung genauer zu machen. Die in Folgendem beschriebene Einrichtung der Schwimmer-Bürette macht die Ablesung sowohl von den durch die Krümmung der Oberfläche der Flüssigkeit als von den durch die Parallaxe veranlassten Fehlern unabhängig. Dieselbe ist im hiesigen Laboratorium seit einem Jahre eingeführt und hat sich bei fortwährendem Gebrauche so gut bewährt, dass ich glaube, durch Beschreibung derselben einen nützlichen Beitrag zur Vervollkommnung des Titrirverfahrens zu liefern.

Der Schwimmer ist ein hohler Glaskörper von beistehender Form. In der Mitte seiner Höhe ist um denselben eine ringförmige Linie mit dem Diamant eingeschnitten. Oben ist er mit einem Oehr versehen, welches dazu dient, den Schwimmer mittelst eines Drahtes aus der Bürette herausziehen zu können, wenn dieselbe mit einer andern Flüssigkeit gefüllt werden soll. Der Schwimmer muss der Weite der Bürette so angepasst sein, dass, wenn er in die gefüllte Röhre eingesetzt ist, er beim Ablaufen der Flüssigkeit mit derselben ohne Schwankungen herabsinkt und wenn er in der Flüssigkeit der geschlossenen Bürette mittelst eines Glasstabes oder Drahtes niedergedrückt worden ist, langsam

wieder emporsteigt. Die Schwere des Schwimmers muss so regulirt sein, dass, wenn er in die gefüllte Röhre eingesetzt ist, die Flüssigkeit mit seinem obern Rande ringsum gleichförmig abschneidet. Die Regulirung geschieht durch etwas Quecksilber, das man in den Schwimmer einschmilzt. Bei kleinen Schwimmern für sehr enge Büretten lässt sich die Regulirung auch ohne Quecksilber durch die Glasmasse allein bewirken. Das wesentlichste Erforderniss des Schwimmers ist, dass die Axe des Schwimmers möglichst genau mit der des Büretten-Rohres zusammenfällt und dass demnach die Theilstriche der Bürette mit der Kreislinie des Schwimmers stets parallel sind. Die Herstellung passender Schwimmer wird am besten bei Anfertiguug der Büretten erfolgen, indem man zu beiden die in einander passenden Röhren auswählt. Es ist aber auch leicht, zu schon vorhandenen Büretten passende Schwimmer zu erhalten, wenn man aus gut cylindrischen Röhren von etwas kleinerem Durchmesser als die Büretten eine Anzahl Schwimmer vor der Lampe herstellen lässt, aus diesen die passenden aussucht und dann erst mit der Kreislinie versieht. Um die Schwere zu reguliren, öffnet man die Spitze vor dem Löthrohr und bringt die erforderliche Menge von Quecksilber hinein, die man leicht durch einige Versuche findet, während welcher man die Spitze mit etwas Wachs verschliesst, bis sie zuletzt nach Ermittelung der richtigen Schwere wieder zugeschmolzen wird.



Die nebenstehende Figur stellt den Schwimmer nach der Einsetzung in die gefüllte Bürette dar. Das Quecksilber ist in der Zeichnung nicht angegeben. Wenn nach dem Einsetzen an dem untern in eine stumpfe Spitze auslaufenden Ende des Schwimmers Luftblasen sich zeigen, so drückt man ihn mittelst eines Glasstabes in die Bürette hinab, bis die adhärirenden Luftblasen nach oben entwichen sind.

Die Art des Gebrauches der mit Schwimmer versehenen Bürette ergiebt sich ohne Weiteres. Der Schwimmer wird in die bis über **0** gefüllte Bürette eingesetzt und so viel Flüssigkeit durch den Quetschhahn abgelassen, bis die Kreislinie des Schwimmers mit dem **0** Punkte oder irgend einem Theilstriche zusammenfällt. Dabei muss zugleich die nach dem Auge zugekehrte Hälfte der Kreislinie des Schwimmers die andere Hälfte decken. Dasselbe muss der Fall sein beim Ablesen nach Beendigung des Versuchs. Auf diese Weise wird der Fehler der Parallaxe vermieden und eine Schärfe der Ablesung erreicht, wie sie bei dem gewöhnlichen Verfahren nicht möglich ist. Selbst bei Anwendung weiterer Büretten, die bei der gewöhnlichen Länge **100** C. C. fassen und in $^1/_5$ C. C. getheilt sind, kann man $^1/_{10}$ C. C. mit völliger Sicherheit ablesen, ohne dass es einer besonderen Einübung bedürfte.

Herr Mechanikus Hugershoff hier liefert Büretten zu **50—60** C. C. Inhalt in Zehntel-Grade getheilt mit Schwimmer zum Preise von $1^1/_2$ Thlr.

2) *Zusammensetzung der Euxanthinsäure und des Euxanthon.*

Aus meinen Analysen der Euxanthinsäure (dies. Journ. XXXIII, 195) habe ich die Formel ($H = 1$) $C_{40}H_{16}O_{21}$ abgeleitet.

	Ber.	Gef. Mittel.
C	56,41	56,39
H	3,77	3,97
O	39,82	39,64
	100,00	

Stenhouse berechnete aus seinen Analysen die Formel $C_{20}H_9O_{11}$ oder verdoppelt $C_{40}H_{18}O_{22}$:

	Ber.	Gef.
C	55,30	55,00—55,20
H	4,20	4,41— 4,45
O	40,50	40,38—40,58
	100,00	

Wahrscheinlich war die von Stenhouse analysirte Säure nicht vollständig entwässert. Für das *Euxanthon* (Purrenon) fanden Stenhouse und ich übereinstimmend eine der Formel $C_{13}H_4O_4$ entsprechende Zusammensetzung:

Ber. in 100 Th.		Gef. Erdmann.	Gef. Stenhouse.
C	68,42	68,01—68,54	67,92—68.20
H	3,51	3,57— 3,68	3,59— 3,73
O	27,96		

Diese Formeln gestatten indessen nicht die Entstehung des Euxanthons aus der Euxanthinsäure beim Erhitzen auf einfache Weise durch Austreten von Wasser und Kohlensäure zu erklären.

Später hat sich Laurent mit der Euxanthinsäure und einigen ihrer Derivate beschäftigt und aus seinen Analysen, jedoch ohne nähere Angabe über deren Ergebnisse (*Compt. rend.* 1848 *t. XXVI. No.* 2 und Gerhardt *Compt. rend. des trav. d. chim.* 1849, 377) folgende Formeln (nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise) abgeleitet, welche mit Laurents und Gerhardts Theorie vereinbar sind, was die von Stenhouse und mir aufgestellten nicht waren.

Euxanthinsäure	$C_{42}H_{17}O_{21} + HO$
Euxanthinsaures Silberoxyd	$C_{42}H_{17}O_{21} + AgO$
Bleioxyd	$C_{42}H_{17}O_{21} + PbO$
Chloreuxanthinsäure	$C_{42}H_{16}Cl_2O_{22}$
Bromeuxanthinsäure	$C_{42}H_{16}Br_2O_{22}$
Nitroeuxanthinsäure	$C_{42}H_{17}X$ *) O_{22}
Euxanthon	$C_{40}H_{12}O_{12}$
Chloreuxanthon	$C_{40}H_9Cl_3O_{12}$
Bromeuxanthon	$C_{40}H_9Br_3O_{12}$

u. s. w.

Diese Formeln sind auch von Gerhardt in seinem *Traité de chimie* angenommen worden. Die Formeln der Euxanthinsäure und ihrer Salze so wie die der Chloreuxanthinsäure u. s. w. stimmen meist gut mit meinen Analysen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Euxanthinsäure $C_{42}H_{18}O_{22}$.

	Berechn.	Gefunden.
C	56,5	56,39
H	4,0	3,97
O	39,5	39,64

*) $X = NO_4$.

Euxanthinsaures Bleioxyd.

	Berechn.	Gefunden.
Bleioxyd	20,32	20,7

Chloreuxanthinsäure.

	Berechn.	Gefunden.
C	48,8	48,6
H	3,1	3,1
Cl	14,0	14,4

Nitroeuxanthinsäure.

	Berechn.	Gefunden.
C	51,3	50,75
H	3,4	3,36
N	2,9	3,23
O	42,4	

Am meisten weicht die Analyse des Euxanthons von der Zusammensetzung ab, welche Laurents Formel $C_{40}H_{12}O_{12}$ fordert. Letztere giebt eine einfache Erklärung der Entstehung des Euxanthins aus der Säure, $C_{42}H_{18}O_{22} = C_{40}H_{12}O_{12} + 2CO_2 + 6HO$ Laurents Formel entspricht 68,96 Kohlenstoff und 3,4 Wasserstoff, während ich im Maximum nur 68,54 Kohlenstoff und 3,68 Wasserstoff erhalten hatte. Dies veranlasste mich, bei der letzten Anwesenheit Gerhardts in Leipzig die Analyse des Euxanthons zu wiederholen. Ich benutzte dazu ein mittelst Schwefelsäure dargestelltes Euxanthon, das von den früheren Analysen übrig war und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0,376 Grm. gaben 0,115 Wasser 0,9505 Kohlensäure. Dies ist die in Gerhardts *Traité t. III.* 775 unter *d* angeführte Analyse.

0,3405 Grm. gaben bei einem zweiten Versuche 0,106 Grm. Wasser 0,8595 Kohlensäure.

	Ber. nach $C_{40}H_{12}O_{12}$	Gef.
C	68,96	68,88 — 68,84
H	3,40	3,397 — 3,42

Hiernach verdienen Laurents Formeln für die Euxanthinsäure und ihre Derivate entschieden den Vorzug vor den von mir und Stenhouse früher aufgestellten.

3) *Carajuru oder Chica.*

Unter diesem Namen erhielt ich durch ein hiesiges Handelshaus von Hamburg eingesendete Proben eines rothen Farbmaterials, welches mit dem von Boussingault (Ann. d. chim. 1824 Nov. 315) beschriebenen und untersuchten *Chica* oder *Chicaroth* völlig übereinstimmt. Schedels Waarenlexikon 6. Aufl. erklärt *Carajuru*, *Crajuru* oder *Caracuru* als eine der Chica chemisch ähnliche aber viel schönere Färbesubstanz. Unter *Chica* aber wird ebendaselbst angegeben, das Carajuru sei eine vorzüglichere Sorte der Chica.

Ueber den Ursprung des Chica oder Carajuru stimmen die Angaben im Wesentlichen darin überein, dass es aus den Blättern der *Bignonia Chica* gewonnen wird. R. Schomburgk berichtet über die Gewinnung desselben in seiner „Reise in Britisch-Guyana" Folgendes. „Unter den Eingeborenen von Britisch-Guyana sind es ausschliesslich die Wapisianas, Tarumas und Macusis, die sich mit Bereitung der Farbe Caraveru oder Caravuru beschäftigen. Die Blätter der *Bignonia Chica* werden etwas im Schatten getrocknet, dann in einen Trog mit Wasser geworfen, indem sie schon am zweiten oder dritten Tag in Gährung übergehen, wobei sich der rothe Farbstoff, ähnlich dem Indigo als feines Pulver niederschlägt. Ist dieser Process vorüber, so wird das Pulver bis zur Entfernung alles Fremdartigen ausgewaschen, an der Sonne getrocknet und in halbfeuchtem Zustande in Kugeln geballt, die dann in Kästchen von Palmenholz gepackt werden. Der Indianer benutzt diese feine Farbe nur zum Bemalen des Gesichts, zu welchem Zwecke er sie mit wohlriechendem Harze versetzt. Ausserdem hat dieselbe schon einen Weg nach Nord-Amerika gefunden, wo sie zum Gelb- und Rothfärben der Baumwolle angewendet wird, wohl auch zur Verfälschung der Cochenille."

In Martius Grundriss der Pharmacognosie des Pflanzenreichs 1832 p. 299 findet man folgende Angabe:

„*Chica, Carucuru, Carajuru, Chicaroth.*

Bignonia Chica. Humb. Chicatrompetenbaum. Didyn. Angiosperm. XIV. 2 Bignoniaceae.

Am Orinoco und Rio Meta zu Hause; die grünen *Blätter dieser* Pflanze werden durchs Trocknen und mit

der späteren Jahreszeit auch am Stocke roth. Die Indianer kochen sie entweder längere Zeit mit Wasser, seihen die Flüssigkeit, welche das rothe Satzmehl in Suspension hält, durch und befördern das Niederfallen der rothen Farbe durch Zusatz einiger Stückchen Rinde von dem Baume *Aragane*. — Auch weichen sie dieselben in einem aus dem Stamme des Feigenbaumes geschnittenen Bottig mit Wasser ein, wo sie dann bald in Gährung übergehen. Aus dem durchgegossenen Wasser setzt sich das Chica ab, man giesst die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht den Bosatz mit Wasser aus, den man dann an der Sonne trocknet. Eine andere und vorzüglichere Sorte beschreibt Hankock: es ist reiner als das am Orinoco bereitete und wird in kleinen aus Palmblättern verfertigten Kästchen verkauft. Diese getrocknete Farbsubstanz kommt aus Brasilien in runden mit Bastgewebe und mit Schnüren umwundenen faustgrossen Ballen. Die Farbe des Chica ist ein dem Vermillon ähnliches Roth, nur etwas mehr violet. Man findet kleinere, bis nussgrosse Stükken mit viel Pulver. Es ist schwerer als Wasser, glänzt mit dem Nagel gerieben kupferroth, wird nicht vom Wasser, jedoch von Säuren, Alkalien und Alkohol aufgenommen. Angezündet, brennt es mit Flamme und hinterlässt eine graue Asche, die beinahe dasselbe Volumen als das angezündete Stück besitzt. In den Färbereien gebraucht man es wie den Krapp. Die Indianer benutzen es fein gerieben zum Bemalen des Körpers, jedoch nicht um sich vor Insectenstichen zu schützen. Sie vermischen es zu diesem Zweck mit Schildkröteneierfett oder mit Araucachinibalsam (von *Amyris heterophylla*, Wild. 8. 1.) oder mit dem ausgepressten Oel des *Xylocarpus Casapa* (8. 1.) Das Chica wird im Aufguss als blutreinigendes Mittel genommen."

Mit diesen Angaben stimmen die von Boussingault überein, welcher bemerkt, dass die im frischen Zustande grünen Blätter der *Bignonia Chica* dem Speichel beim Kauen eine rothe Farbe ertheilen. Den Baum, dessen Rinde die Abscheidung des Farbstoffs befördern soll, nennt er *Arayane* und bemerkt, dass er auf den Sevennen von Meta sehr gemein sei.

Ich erhielt das Carajuru in linsenförmigen 6—8 Zoll im Durchmesser haltenden in der Mitte etwa 3—4 Zoll

hohen runden Kuchen von blutrother Farbe, sammtartigem Ansehen und der Schwere von sehr leichtem Holze. Es wird schwer vom Wasser benetzt. Wenn es aber von Wasser nach längerer Zeit durchdrungen ist, so sinkt es darin zu Boden. Wird die Substanz dem Lichte länger ausgesetzt, so geht ihre Farbe in Bräunlichroth und endlich in Zimmtbraun über. Beim Drücken und Reiben mit einem harten glatten Körper nimmt das Carajuru goldgrünen — nicht kupfrigen — Glanz an. Die Stücke sind wegen einer gewissen Zähigkeit der Textur schwer zu zerbrechen und zu pulvern. Unter dem Mikroskope zeigen sich in der mit Wasser aufgequellten Masse zahlreiche Pflanzenzellen, aber keine Spur krystallinischer oder sonst regelmässiger Gestaltung.

In Wasser ist das Carajuru völlig unlöslich.

Alkohol löst selbst im Sieden nur wenig mit rother Farbe daraus auf, die durch anhaltendes Sieden und Verdunsten concentrirte Lösung setzt etwas rothes Pulver ab, das, wenn die Flüssigkeit lange dem Lichte ausgesetzt bleibt, allmählig wieder verschwindet; ebenso bleicht die Lösung im Lichte aus und wird bräunlichgelb. Wird die rothe Lösung abgedampft, so hinterlässt sie das Gelöste als unkrystallisirbare rothe Masse. —

Aether löst den Farbstoff nur in geringer Menge auf und färbt sich damit gelb.

Chlor entfärbt das Carajuru sogleich und verwandelt die rothe Farbe in eine hellbräunliche.

Wässrige Salzsäure giebt eine dunkelbraungelbe Lösung unter Zurücklassung einer grossen Menge wenig gefärbter organischer Substanz.

Verdünnte Schwefelsäure giebt, besonders in der Wärme, eine gelbe oder orangenfarbene Lösung aus welcher sich beim Erkalten eine gelbrothe körnige aber nicht krystallinische Masse absetzt. Die Lösung giebt mit Ammoniak einen dunkelpurpurrothen Niederschlag, welcher beim Verbrennen viel Asche hinterlässt.

Ein Gemisch von Salzsäure mit Alkohol zieht den färbenden Stoff des Carajuru mit rothgelber Farbe aus. Kohlensaures Ammoniak bildet in der Lösung einen dunkelrothen Niederschlag, welcher verbrannt viel Asche giebt.

Kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak zie-

hen selbst beim Kochen nur Spuren mit gelblicher Farbe aus, der Rückstand wird dabei dunkler, mehr ins Violette ziehend.

Aetzkalilösung löst den Farbstoff mit braunrother Farbe. Säuren fällen aus der Lösung einen gelbrothen Niederschlag der sich sehr schwer absetzt und schwer auswaschen lässt, indem er die Filter verstopft.

Ammoniak zieht einen Theil des Farbstoffs mit gelbrother Farbe aus, die heiss bereitete Lösung trübt sich beim Erkalten. Mit Säuren versetzt wird sie braungelb gefärbt. Ammoniak mit Alkohol oder Kali in Alkohol gelöst lösen den Farbstoff in reichlicher Menge mit tief blutrother Farbe. Säuren färben die Lösung rothgelb. Die Lösung von Kali in Alkohol scheint das wirksamste Lösungsmittel für den Farbstoff zu sein.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Carajuru, wenn man es mit Kali, Traubenzucker und Wasser oder Alkohol in einer verschlossenen Flasche so behandelt, wie bei der Reduktion des Indig nach Fritzsche's Methode. Es bildet sich dabei eine violette Lösung, welche mit der Luft in Berührung gebracht augenblicklich braun wird. Lässt man die violette Lösung bei abgehaltener Luft in Salzsäure fliessen, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, der sich selbst nach wochenlangem Stehen nicht vollständig absetzt, die Flüssigkeit bleibt trübe und geht trübe durch die Filter. Der Niederschlag ist in Wasser sehr wenig mit gelber Farbe löslich, die Lösung wird mit kohlensaurem Ammoniak purpurroth.

Es ist mir auf keine Weise gelungen, mit dem Carajururoth Farben auf Zeugen hervorzubringen und ich muss nach dem ganzen Verhalten des Farbstoffs die Richtigkeit der Angabe bezweifeln, dass er zum Färben von Baumwolle benutzt werde.

Bei der trocknen Destillation giebt das Carajuru ein rothgelbes öliges z. Th. dickflüssiges Produkt, das sich in Alkohol löst. Der Geruch beim Erhitzen erinnert einigermaassen an den des erhitzten Indig.

Beim Verbrennen hinterlässt das Carajuru eine röthlichgraue alkalisch reagirende mit Salzsäure aufbrausende Asche. Die gelbliche Lösung giebt mit molybdänsaurem Ammoniak die Reaction der Phosphorsäure. Aus-

serdem enthält die Asche Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Kali, Kieselsäure, eine Spur von Chlor, aber keine Schwefelsäure und sehr viel beim Auflösen in Salzsäure zurückbleibenden Sand. Das Carajuru ist offenbar im Wesentlichen ein zerstörtes Pflanzenzellgewebe, das nur eine verhältnissmässig geringe Menge des rothfärbenden Stoffes enthält.

Um den Farbstoff zu isoliren, wurde das Carajuru mit Alkohol ausgekocht und der Auszug zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde mit Aether digerirt, welcher einen Theil der Masse löste und sich dabei anfangs dunkelgrünbraun, dann braungelb und zuletzt nur noch hellgelb färbte. Der zurückbleibende in Aether unlösliche Theil stellte zerrieben eine braunrothe Masse dar, die sich beim Erhitzen unter Entwickelung eines gelben Rauches und starkem Aufblähen zersetzt. Die zurückbleibende Kohle verbrannte schwer unter Zurücklassung einer geringen Menge alkalisch reagirender Asche. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in Ammoniak vollständig auf, die Lösung giebt mit Salzsäure einen gelbbraunen Niederschlag, der sich bei Zusatz von Alkohol mit gelber Farbe löst.

Wenn auch die angewendete Darstellungsmethode des Farbstoffs keine Gewähr für die Reinheit der Substanz bietet, so habe ich doch eine Analyse derselben gemacht, um wenigstens eine ohngefähre Vorstellung von ihrer Zusammensetzung zu erhalten.

0,4865 Grm. gaben 0,018 Asche.

0,3845 Grm. über Schwefelsäure getrocknet = 0,3705 aschenfreier Substanz gaben bei der Verbrennung:

0,1785 Grm. Wasser = 0,0198 H
0,810 „ Kohlensäure = 0,2209 C

In 100 Theilen also:

Kohlenstoff	59,62
Wasserstoff	5,34
Sauerstoff	35,04
	100,00

Es wurde ferner das Carajuru mit einer Mischung von Alkohol mit etwas Schwefelsäure ausgezogen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, der entstehende rothe Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° von Herrn Streibel aus *Lublin analysirt.*

1) 0,264 Grm. gaben b. Verbr. 0,008 Grm. Asche = 3,03 p. C.
2) 0,313 „ „ „ „ 0,010 „ „ = 3,1 „

1) 0,489 Grm. = 0,474 Grm. aschenfreier Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

1,098 Grm. Kohlensäure = 0,299 C
0,212 „ Wasser = 0,0235 H

2) 0,397 Grm. = 0,385 Grm. aschenfreier Substanz gaben:

0,893 Grm. Kohlensäure = 0,243 C
0,179 „ Wasser = 0,019 H

	1	2
Kohlenstoff	63,08	63,11
Wasserstoff	4,95	4,93
Sauerstoff	31,97	31,96

Bei Behandlung des Carajuru mit erwärmter Salpetersäure erhielt ich Pikrinsäure, Kleesäure, Blausäure und hauptsächlich eine Säure, die mit Ammoniak und Kali leicht lösliche Salze giebt, in kaltem Wasser wenig, in heissem reichlicher, doch nicht sehr löslich ist und aus der heissen Lösung beim Erkalten in krystallinischen Flokken sich ausscheidet. Hiernach ist die Trennung der Säure leicht. Man sättigt die salpetersaure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali, um die gelösten Erden zu fällen, dampft ein und lässt erkalten, um das pikrinsaure Kali zu erhalten und zersetzt die Mutterlauge mit Salzsäure, wobei die in Wasser schwer lösliche Säure sich ausscheidet, während die Kleesäure in der Lösung bleibt. Zur Gewinnung der erwähnten schwer löslichen Säure verfährt man aber besser folgendermaassen. Das Carajuru wird in einer geräumigen Porcellanschale mit kalter Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht übergossen. Es löst sich mit erst gelbrother, dann tief hyacinthrother Farbe auf und bald tritt auch ohne Anwendung von Wärme eine überaus heftige Entwickelung rother Dämpfe ein. Nach dem Aufhören derselben wird der entstandene braungelbe Brei, mit viel Wasser vermischt, zum Sieden erhitzt und die Abkochung abfiltrirt, worauf sich die Säure aus dem Filtrate beim Erkalten abscheidet. Die Mutterlauge giebt mit Salpetersäure erhitzt Kleesäure und Pikrinsäure. Beim Eindampfen derselben, so wie beim Kochen der oxydirten Masse mit

Wasser bemerkt man einen starken Blausäuregeruch. Destillirt man einen Theil derselben mit Wasser, so erhält man ein Destillat, in welchem durch salpetersaures Silberoxyd so wie durch die Eisenprobe eine reichliche Menge von Blausäure nachgewiesen werden kann. Die mit Wasser ausgekochte bräunlich gelbe Masse giebt an siedenden Alkohol eine wachsartige Substanz ab, die sich beim Erkalten der Lösung in Flocken abscheidet. Der übrige Rückstand besteht, wie man unter dem Mikroskop sieht, aus Pflanzenresten, unter denen man Epidermis mit sehr deutlichen Spaltöffnungen, Spiralgefässe und Zellgewebe unterscheidet.

Dieselbe Säure, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Carajuru sich bildet, entsteht auch, wenn man das Carajuru mit verdünnter Chromsäure gelinde erwärmt. Es bildet sich eine braune Lösung, während die Hauptmasse, aus Pflanzenzellgewebe bestehend, zurückbleibt. Beim Abdampfen der braunen Lösung erhält man die Säure im unreinen Zustande. Die Ausbeute ist indessen weit geringer, als bei Anwendung von Salpetersäure. Um die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Säure zu reinigen, löst man dieselbe in Ammoniak auf, dampft ab und lässt das Ammoniaksalz krystallisiren, das sich besonders leicht aus einer Flüssigkeit, welche überschüssiges kohlensaures Ammoniak enthält, in deutlichen Krystallen ausscheidet. Diese werden zuletzt in siedendem absoluten Alkohol gelöst, aus welchem das Salz beim Erkalten in reinen farblosen rektangulären Tafeln krystallisirt. Um die freie Säure zu erhalten, wird die verdünnte siedende Lösung des Ammoniaksalzes mit verdünnter Salpetersäure gemischt, worauf die Säure beim Erkalten in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, die in der Hitze schmelzen und sublimiren.

Bevor ich den angegebenen Gang bei der Reinigung der Säure anwendete, erhielt ich eine Säure und Salze, deren Zusammensetzung nicht zusammenstimmten. Ich fand später, dass die Säure bald Stickstoff enthielt, bald nicht, und es ergab sich, dass ich Gemenge einer stickstofffreien Säure und einer daraus durch stärkere Ein-

wirkung von Salpetersäure sich bildenden Nitrosäure analysirt hatte. Die nach der angegebenen Weise gereinigte Säure ist stickstofffrei und ihre Eigenschaften, so wie ihre Zusammensetzung zeigen, dass sie identisch ist mit der von Cahours entdeckten *Anissäure*, welche bekanntlich bis jetzt nur durch die Oxydation des Anisstearoptens und des Esdragonöls erhalten worden ist. Die angegebene Reinigungsmethode stimmt wesentlich mit derjenigen überein, welche Laurent zur Reinigung der von ihm aus dem Esdragonöl dargestellten Anissäure angewendet hat. Sie gründet sich darauf, dass das anissaure Ammoniak leichter krystallisirt als das nitroanissaure, welches demnach in der Mutterlauge zurückbleibt.

Um die Gleichheit der beiden Säuren zu beweisen, stelle ich zunächst die Reactionen und einige Eigenschaften der Salze derselben zur Vergleichung nebeneinander.

Säure des Carajuru.	*Anissäure.*
Löslichkeit in Wasser: 68,95 Grm. bei 20° gesättigte Lösung gaben 0,090 Grm. Säure = 0,13 p. C.	Fast unlöslich in kaltem Wasser.
Das Ammoniaksalz krystallisirt in rektangulären, z. Th. quadratischen Tafeln, welche trotz des tetragonalen Habitus, nach dem optischen Verhalten, sich rhombisch erwiesen. Das Salz wird an der Luft undurchsichtig unter Verlust von Ammoniak.	Nach Cahours in Würfeln, nach Laurent in rhombischen Tafeln krystallisirend, welche an der Luft undurchsichtig werden.
Natronsalzin Nadeln krystallisirend.	Eben so.
Das Ammoniaksalz giebt folgende Reactionen.	
Chlorcalcium in concentrirter Lösung weisse Fäl-	In concentrirter Lösung weisse Fällung, in verdünnter

lung, im Sieden löslich und aus der Lösung krystallisirend in Schüppchen.

zuerst feine Nadeln, dann rektanguläre Blättchen.

Chlorbaryum, gleiches Verhalten wie Chlorcalcium.

Eben so.

Essigsaur. Bleioxyd, weisse Fällung, beim Sieden löslich und beim Erkalten in Blättchen krystallisirend. Beim Erhitzen zusammenbackend und schmelzend.

Aniss. Bleioxyd, weisser, in siedendem Wasser löslicher, in glänzenden Blättchen krystallisirender Körper.

Schwefelsaures Kupferoxyd, unlöslicher blaugrüner Niederschlag, in der Siedhitze wenig löslich, beim Erkalten in Nadeln krystallisirend.

Anissaures Kupferoxyd, bläulichweisser Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd, weisser flockiger Niederschlag, in der Siedhitze löslich, beim Erkalten in Nadeln oder Blättchen krystallisirend. Wird im Lichte nicht geschwärzt.

Anissaures Silberoxyd, weisser Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Nadeln oder perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt.

Ich habe endlich einige Salze der Säure und die freie Säure selbst analysirt.

Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate.

0,8725 Grm. Silbersalz, durch Fällung des reinen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd und Auswaschen erhalten, im Vacuo getrocknet, gaben beim Verbrennen, wobei sich ein starker Geruch von verflüchtigter Säure entwickelte, 0,363 Grm. Silber, das sich ohne Kohlerückstand in Salpetersäure löste. Bei nicht hinreichend lange fortgesetztem Glühen bleibt Kohlesilber zurück. Die gefundene Menge Silber entspricht 44,68 p. C. Silberoxyd, woraus sich das Aequivalent der Säure = 143,5 berechnet. Das der wasserfreien Anissäure, $C_{16}H_7O_5$, ist = 143.

0,611 Grm. krystallisirtes Silbersalz gaben:
0,150 Grm. Wasser = 0,0166 H oder 2,72 p. C.
0,838 Grm. Kohlensäure = 0,2285 Kohlens. oder 37,4 p. C.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung $C_{16}H_7O_5$, AgO, welche die des anissauren Silberoxyds ist.

	Berechn.	Gefunden.
C	37,3	37,4
H	2,7	2,72
AgO	44,8	44,68

Mit dieser Zusammensetzung stimmen auch die Analysen des Bleioxydsalzes und des Ammoniaksalzes überein, die jedoch mit weniger reinem Präparat angestellt waren.

0,9865 Grm. Bleisalz, im Vacuo bei 20° getrocknet, gaben:
0,2605 Wasser = 0,02888 H = 2,9 p. C.
1,344 Kohlensäure = 0,366 C = 37,1 p. C.

0,644 Grm. gaben mit Schwefelsäure und Alkohol zersetzt 0,3855 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,2837 Grm. Bleioxyd = 44,05 p. C.

Berechn. nach $C_{16}H_7O_5 + PbO$		Gefund.
C	37,7	37,1
H	2,8	2,9
PbO	43,8	44,0

Das Ammoniaksalz verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft einen Theil seines Ammoniaks, daher die folgende Analyse nur ein annähernd richtiges Resultat geben konnte.

0,520 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben verbrannt:
0,300 Wasser = 6,4 p. C. H
1,0925 Kohlensäure = 57,3 „ C

0,527 Grm. mit Salzsäure, Platinchlorid und Alkohol behandelt, lieferten nach dem Glühen des Platinsalzes 0,290 Grm. Platin = 0,041 Stickstoff.

Berechn. nach $C_{16}H_7O_5, NH_4O$		Gefunden.
C	56,7	57,3
H	6,5	6,3
N	8,2	7,63

Endlich wurde die krystallisirte freie Säure analysirt.
0,617 Grm. gaben:
0,290 Wasser = 0,0322 H
1,4405 Kohlensäure = 0,39285 C

		Berechn.	Gefund.
C_{16}	= 96	63,15	63,07
H_8	= 8	5,26	5,22
O_6	= 48	31,59	31,71
	152	100,00	100,00

Hiernach kann an der Identität der erhaltenen Säure mit der Anissäure kein Zweifel sein.

Zum Beweise, dass die Säure wirklich aus dem rothen Farbstoff des Carajuru und nicht etwa aus einem andern Bestandtheile desselben gebildet wird, habe ich das durch Alkohol ausgezogene Carajururoth mit Salpetersäure behandelt. Es wandelt sich beim Erwärmen damit ziemlich schnell und ohne wesentliche Entwicklung rother Dämpfe in Anissäure um. Dabei nimmt man Blausäuregeruch wahr. Vergleicht man die oben gegebenen Analysen des rothen Farbstoffs mit denen der Anissäure, so sieht man, dass beide eine grosse Uebereinstimmung zeigen.

	Farbstoff.			Säure.
	a*).	b**).		
C	59,72	63,08	63,11	63,15
H	5,34	4,95	4,93	5,25
O	35,04	31,97	31,96	31,59

Fast scheint es, als sei der rothe Farbstoff entweder isomer mit Anissäure, oder doch nur durch 1 Aeq. Wasser, das er mehr enthält, von derselben verschieden; in der That giebt die Formel der Anissäure + 1 Aeq. Wasser = $C_{16}H_9O_7$ bis auf eine kleine Differenz im Wasserstoff die Zusammensetzung des durch Alkohol ausgezogenen Farbstoffs.

	Ber.	Gef.
C	59,62	59,62
H	5,59	5,34
O	34,79	35,05

Indessen kann die Frage über den Zusammenhang beider Substanzen durch die Analyse nicht mit Sicherheit entschieden werden, so lange es nicht möglich ist, den Farbstoff in absolut reinem Zustande zu erhalten.

*) Mit Alkohol ausgezogen.

**) Mit Schwefelsäure und Alkohol ausgezogen.

4) *Isatinbildung durch Ozon.*

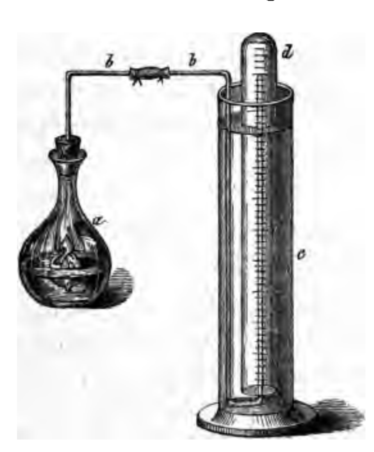
Man erklärt wohl allgemein die Entfärbung der schwefelsauren Indiglösung unter dem Einflusse des Ozons durch die Bildung von Isatin. Indessen ist, so weit mir bekannt, der Beweis, dass dabei Isatin sich bilde, noch nicht geführt, und es sind überhaupt die Produkte, welche der schwefelsaure Indig mit oxydirenden Mitteln giebt, noch nicht untersucht. Bei einigen Versuchen über die oxydirende Wirkung des Ozons auf reines Indigblau habe ich aber gefunden, dass sich dasselbe im feuchten Zustande sehr leicht zu Isatin oxydirt. Stellt man zwei grosse Glasglocken mit den Rändern auf einander und bringt darin auf Drahtgestellen einerseits einige kleine Schaalen mit etwas Phosphor und Wasser, um die Luft zu ozonisiren, andererseits einige grössere flache Gefässe mit Glasstücken an, die mit einem dünnen Brei von Indigblau in Wasser zerrührt, befeuchtet sind, so erhält man in kurzer Zeit ohne andere Mühe, als die von Tag zu Tage nöthige Erneuerung der Luft, so wie bisweilen des Phosphors und der Oberfläche des Indigblau, reines Isatin. Auf dünnem Brei von Indigblau mit Wasser findet man nach wenig Tagen Krystalle von Isatin an der Oberfläche schwimmen. Kocht man das der Einwirkung des Ozons längere Zeit ausgesetzt gewesene Indigblau mit Wasser aus, so erhält man eine gelbe oder gelbrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten oder beim Eindampfen reines Isatin in Krystallen absetzt.

5) *Ueber Einwirkung des chromsauren Kalis auf Harnsäure und die Prüfung des Guano.*

Bei Prüfung eines guten peruanischen Guano nach der Methode von Scheibler (d. Journ. LXV, 230) konnten keine genügenden Resultate erhalten werden. Bei einer Reihe von Herrn Stud. chem. Stern aus Nürnberg unter meinen Augen ausgeführter Versuche ergab sich, dass die Methode mit wesentlichen Fehlern behaftet ist, welche ein genaues Resultat unmöglich machen. Wird nämlich das Gemenge des sauren chromsauren Kalis mit dem

Guano stark erhitzt, so bemerkt man in der Retorte stets rothe Dämpfe von salpetriger Säure, sucht man dies durch schwaches Erhitzen zu vermeiden, so erhält man ein stark nach Ammoniak riechendes Gas und es setzt sich im Halse der Retorte ein in Nadeln krystallisirendes Sublimat ab, das an der Luft braun wird und sich als Cyanammonium zu erkennen gab. Wird statt des Guano reine Harnsäure mit chromsaurem Kali erhitzt, so bekommt man, selbst beim grössten Ueberschusse des chromsauren Kalis, z. B. bei 12 Th. Salz gegen 1 Th. Harnsäure, reichliche Mengen von Cyanammonium.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehalts im Guano bediene ich mich einer Modification des von Wöhler (Praktische Uebungen in der chem. Analyse. Göttingen, 1853) angegebenen Verfahrens, welches darauf gegründet ist, dass durch eine Chlorkalklösung das Ammoniak zersetzt und das Stickgas als solches entwickelt wird. Bei Wöhler's Methode wird von der austretenden Flüssigkeit, deren Volumen dem des freigewordenen Stickstoffes entspricht, stets ein Theil des suspendirten Guano mit übergerissen. Ich messe deshalb das Gasvolumen selbst, wobei ich mich des hier abgebildeten Apparats bediene.



Die Flasche *a*, ½ Pfund Wasser fassend, ist durch einen gut schliessenden Kork mit dem Gasleitungsrohr *b* verbunden, das durch den mit Wasser gefüllten Cylinder *c* geführt ist und unter der in Cubikcentim. getheilten Glocke *d* mündet. Das Verfahren ist folgendes. Die Flasche wird nicht ganz zur Hälfte mit einer Auflösung von gutem Chlorkalk in Wasser, die nicht filtrirt zu werden braucht, gefüllt. Darauf wird 1 Grm. des zu prüfenden Guano in geleimtes Papier fest eingewickelt und so in die Flasche gebracht, der Kork mit der Röhre

aufgesetzt und die Glocke mittelst eines Halters so gestellt, dass das Wasser innerhalb und ausserhalb der Glocke gleich hoch steht und der Stand notirt. Darauf beginnt man die Flasche vorsichtig zu rütteln, so dass das Papier sich öffnet und der Guano mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, worauf sich Stickgas entwickelt und das Volumen der Luft in der Glocke vermehrt. In dem Maasse, als dies geschieht, wird die Glocke allmählich höher gehoben, so dass das Wasser innen und aussen immer nahe gleich hoch steht. Wenn sich das Gasvolumen nach Verlauf von 2 –3 Stunden nicht weiter vermehrt, so ist der Versuch beendigt. Man liest an der Theilung der Glocke ab, um wie viel sich das Gasvolumen vermehrt, d. h. wie viel Stickgas sich aus dem Guano entwickelt hat. Ein Gramm bester Guano giebt 70 — 80 Cubikcentimeter Stickgas. Da nun 1000 Cub.-Centim. 1,252 Grm. wiegen, so sind die aus 1 Grm. Guano entwickelten 80 Cub.-Cent. Stickgas = 0,096 Grm. und diese, da 14 Stickstoff 17 Ammoniak entsprechen = 0,116 Grm. oder 11,6 p. C. Ammoniak.

Diese Methode giebt aber nur ein annähernd richtiges Resultat, denn es erleiden auch die ausser den Ammoniaksalzen im Guano enthaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen durch den Chlorkalk eine theilweise Zersetzung.

Directe Versuche haben ergeben, dass namentlich die Harnsäure von Chlorkalk theilweise, unter Entwicklung von Stickgas, zersetzt wird. Die Zersetzung überstieg aber selten die Hälfte der angewendeten Menge der völlig ammoniakfreien Harnsäure. In andern Fällen blieb sie weit hinter der Hälfte zurück. So gaben einmal bei vergleichenden Versuchen, welche von meinem Assistenten Herrn König angestellt wurden, 0,3105 Grm. Harnsäure mit Chlorkalk 40,5 C.-Cent. Stickstoff statt 74,5, in einem andern Falle wurden von 0,795 Grm. nur 35 Cub.-Cent. Stickstoff statt 216,7 erhalten. Hierbei scheinen Concentration der Lösung, Temperatur u. s. w. von Einfluss zu sein.

Bestimmt man den Ammoniakgehalt des Guano, indem man seine saure Lösung durch Sieden mit überschüssigem Kali zersetzt und das Ammoniak in Salzsäure einleitet, so

erhält man stets weniger Ammoniak, als die Chlorkalkprobe liefert, dagegen bleibt wiederum das Ergebniss dieser Probe gegen die Verbrennung des Guano mit mit Natronkalk zurück.

So gaben nach Versuchen von Herrn König:

0,5933 Grm. eines guten Guano beim Glühen mit Natronkalk 0,0854 = 14,4 p. C. Stickstoff;

bei Behandlung mit Chlorkalk lieferte derselbe Guano im Mittel aus drei nahe übereinstimmenden Versuchen, 9,95 p. C. Stickstoff = 12,08 p. C. Ammoniak;

1,649 Grm. desselben Guano mit Kalilauge gekocht gaben 0,091 Grm. Stickstoff oder 8,7 p. C. = 10,56 p. C. Ammoniak.

Durch den Chlorkalk wurde also 1,25 p. C. Stickstoff mehr entwickelt, als in der Form von Ammoniak im Guano enthalten sind. Nimmt man an, der Guano enthalte im Durchschnitt 3 — 4 p. C., Harnsäure (die selbst 33,3 p. C. Stickstoff enthält), so sieht man, dass durch den Chlorkalk ohngefähr die Hälfte der Harnsäure zersetzt wird, wie es sich auch bei einem obenerwähnten directen Versuche fand, in welchen Harnsäure mit stark alkalischer Chlorkalklösung zersetzt wurde.

Die Probe giebt also mehr Stickstoff, als den im Ammoniak enthaltenen, und weniger, als den überhaupt im Guano enthaltenen an. Da aber bei der düngenden Wirkung des Guano wohl hauptsächlich der in der Form von Ammoniak darin enthaltene Stickstoff sofort wirksam sein, der in anderer Form vorhandene aber nur erst im Laufe der Zeit zur Wirkung kommen wird, so kann die Chlorkalkprobe dennoch zur annähernden Bestimmung des Werthes des Guano dienen, denn indem sie zwar wesentlich nur den Ammoniakgehalt, diesen aber um etwas zu hoch angiebt, so kann man das Plus als ein Aequivalent für den Werth der übrigen allmählich im Boden zur Wirksamkeit kommenden stickstoffhaltigen Bestandtheile des Guano betrachten.

---

6) *Antike Bronzen aus Oldenburg.*

Göbel (Ueber den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit, Erlangen 1842) hat durch die Vergleichung zahlreicher Analysen von antiken Bronzen gefunden, dass alle Legirungen, die von den Griechen und ihren Colonien in Italien, Aegypten, Asien u. s. w. herstammen, aus Kupfer und Zinn, oder aus Kupfer, Zinn und Blei bestehen, dass sie aber niemals Zink enthalten, dass vielmehr alle antike metallische Gegenstände, welche aus Kupfer und Zink, bald mit bald ohne Zusatz von Blei und Zinn bestehen, römischen Ursprungs sind oder Völkern angehören, auf welche sie von den Römern übergingen, wogegen auch Legirungen, welche aus Kupfer und Zinn oder aus Kupfer, Zinn und Blei bestehen, römischer Abstammung sein können.

Bei Untersuchung zahlreicher in den russischen Ostseeprovinzen gefundener Alterthümer überzeugte sich Göbel, dass die von den alten Esthen grösstentheils als Schmuck getragenen, theils aber auch sonst benutzten Bronzen *sämmtlich* Zink enthielten, so dass dieselben also römischer Abstammung zu sein scheinen.

Da sich Göbel's Erfahrungen auch sonst bestätigt haben, so war es von Interesse, eine Anzahl im Oldenburgischen und benachbarten Gegenden gefundener antiker Bronzen, welche in der Germanischen Antiquitäten-Sammlung Sr. Königlichen Hoheit des Grossherzogs Peter von Oldenburg aufbewahrt werden, zu untersuchen. Herr Staatsrath Dr. Kruse übergab mir von vier dieser Bronzen von ihm selbst abgenommene Abfeilungen. Da die Masse des Materials gering war und von jeder Probe nur etwa $^1/_2$ Grm. zu Gebote stand, so wurde das ganze Material sogleich zu quantitativer Bestimmung der Hauptbestandtheile benutzt, mit welcher sich die Prüfung auf Zink verbinden liess. Die Analysen sind von Herrn Stud. chem. Künzel aus Dresden nach folgender Methode ausgeführt. Die Legirung wurde in Salpetersäure gelöst, das zurückbleibende Zinnoxyd abfiltrirt und gewogen, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und

mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Schwefelwasserstoff-Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, wobei bei No. 2. schwefelsaures Bleioxyd sich abschied, die Lösung wurde ferner siedend mit Kali gefällt und das Kupferoxyd gewogen. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt, der erhaltene schwarze Niederschlag in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast gesättigt, mit essigsaurem Natron versetzt und gekocht, wobei Eisenoxyd niederfiel. Im Filtrate konnte durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak kein Zink nachgewiesen werden.

1) Kleine, roh gearbeitete Statuette, gefunden bei Geveshausen im Kirchspiele Dötlingen 1832.

0,553 Substanz gaben:

0,044 Zinnoxyd = 0,035 Zinn.
0,641 Kupferoxyd = 0,512 Kupfer.
0,008 Eisenoxyd = 0,0055 Eisen.

In 100 Theilen:

Zinn	6,329
Kupfer	92,585
Eisen	0,994
	99,908

2) Grössere Statuette, einen Knaben vorstellend, sehr schön gearbeitet, anscheinend griechisch oder römisch. Bei Löningen bei Kloppenburg im Moor gefunden.

0,569 Grm. Substanz gaben:

0,088 Zinnoxyd = 0,069 Zinn.
0,009 schwefelsaures Bleioxyd = 0,0062 Blei.
0,609 Kupferoxyd = 0,486 Kupfer.
0,005 Eisenoxyd = 0,0035 Eisen.

In 100 Theilen:

Zinn	12,127
Kupfer	85,412
Blei	1,089
Eisen	0,615
	99,243

3) Bronzene Waffe, meisselförmig, gefunden im Moore bei Bremen.

0,482 Grm. gaben:

0,042 Zinnoxyd = 0,033 Zinn.
0,555 Kupferoxyd = 0,443 Kupfer.
0,003 Eisenoxyd = 0,002 Eisen.

In 100 Theilen:

Zinn	6,846
Kupfer	91,908
Eisen	0,436
	99,190

4) Bronzene Lanzenspitze, gefunden bei Schiffstedt im Stedinger Moor.

0,498 Grm. gaben:

0,053 Zinnoxyd = 0,041 Zinn.
0,565 Kupferoxyd = 0,451 Kupfer.
0,002 Eisenoxyd = 0,0014 Eisen.

In 100 Theilen:

Zinn	8,233
Kupfer	90,565
Eisen	0,281
	99,077

Hiernach scheinen die untersuchten Bronzen nicht, wie die der russischen Ostseeprovinzen, römischen Ursprungs zu sein.

XXXVII.

Ueber das Verhalten des Silberoxyds gegen andere Basen.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. der Berliner Akad.)

Das Silberoxyd, dessen atomistische Zusammensetzung gleich der der Alkalien aus zwei Atomen des Metalls mit einem Atom Sauerstoff verbunden angenommen werden

muss, ist vermöge derselben eine stärkere Base, gemäss der Ansicht, dass die verschiedenen Oxyde ausser durch die Natur des in ihnen enthaltenen Metalls, von um so mehr basischer Natur sind, je weniger Sauerstoffatome sie enthalten. Aber durch die elektronegative Eigenschaft des Silbers wird die basische Eigenschaft eines Oxyds bedeutend geschwächt, und dies ist Ursache, dass mehrere Oxyde von der Zusammensetzung RO als stärkere Basen auftreten und das Silberoxyd vollständig aus seinen Lösungen fällen können.

Wegen der grossen Verwandtschaft indessen des Silbers zum Chlor können viele von diesen Basen dennoch, zwar weniger durch Silberoxyd, als besonders durch kohlensaures Silberoxyd vollständig aus ihren Lösungen abgeschieden werden, wenn sie als Chlormetalle mit demselben in Berührung gebracht werden. Es kann dies bei analytischen Untersuchungen von grossem Vortheile sein, da das Silberoxyd wiederum sehr leicht aus seinen Lösungen und Verbindungen durch Chlorwasserstoffsäure entfernt werden kann.

Werden die Lösungen der Chlorverbindungen der alkalischen Metalle mit feuchtem Silberoxyd in Berührung gebracht, so bildet sich Chlorsilber und Alkalihydrat. Werden sie aber damit gekocht, so wird wiederum etwas vom alkalischen Chlormetall gebildet. Denn obgleich feuchtes Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Kalihydratlösung nicht bedeutend verändert wird, so erfolgt eine theilweise Zersetzung nach längerer Zeit, schneller aber durchs Kochen. Kohlensaures Silberoxyd zersetzt die Lösungen der Chlorverbindungen der alkalischen Metalle langsamer aber vollständiger, da die Lösungen der kohlensauren Alkalien das Chlorsilber selbst durchs Kochen nicht oder nur höchst unbedeutend zersetzen.

Aehnlich verhalten sich die Brom- und Jodverbindungen der alkalischen Metalle, namentlich gegen kohlensaures Silberoxyd.

Den kohlensauren Alkalien kann durch Silberoxyd Kohlensäure nicht entzogen werden; aber die Lösungen

der Bicarbonate werden unter Bildung von kohlensaurem Silberoxyd in einfache Carbonate verwandelt.

Schwefelsaure Alkalien werden nicht durch Silberoxyd verändert, aber die Lösung von salpetersaurem Kali löst etwas Silberoxyd auf, ohne dass im Ungelösten Salpetersäure zu entdecken ist.

Die alkalischen Erden sind stärkere Basen als das Silberoxyd, und fällen dasselbe aus seinen Lösungen. Chlorbaryum und Chlorcalcium werden aber bei gewöhnlicher Temperatur durch Silberoxyd zersetzt; es bilden sich Chlorsilber und Hydrate der alkalischen Erden. Kocht man aber Silberoxyd mit den Chlorverbindungen der alkalischen Erden, so wird wie bei den Chlorverbindungen der Alkalien wiederum von dem entstandenen Chlorsilber durch die freigewordene alkalische Erde ein Theil zersetzt. Durch feuchtes kohlensaures Silberoxyd werden die Chlorverbindungen der alkalischen Erden bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt und gänzlich als Chlorsilber und kohlensaure Erden gefällt, so dass in der filtrirten Flüssigkeit nichts enthalten ist, als die geringen Spuren von kohlensaurem Silberoxyd, die im Wasser auflöslich sind. Da die alkalischen Erden durch Silberoxyd und durch kohlensaures Silberoxyd nicht gefällt werden, so kann man durch letzteres die Chlorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden von den Sauerstoffsalzen derselben und von denen der Magnesia trennen.

Die Lösung der salpetersauren Baryterde löst, was bemerkenswerth ist, eine nicht ganz unbedeutende Menge von Silberoxyd und von kohlensaurem Silberoxyd auf, ohne dass bei gewöhnlicher Temperatur Baryterde gefällt wird. Salpetersaure Kalkerde hingegen zeigt diese Eigenschaft nicht.

Auch die Magnesia ist eine stärkere Base als das Silberoxyd und fällt letzteres aus seinen Lösungen. Aber auch die kohlensaure Magnesia kann das Silberoxyd als kohlensaures aus seiner Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur ausscheiden, was auffallend ist, da kohlensaure Baryterde dies zu bewirken nicht im Stande ist. Die Lösungen der salpetersauren und der schwefelsauren

Magnesia werden daher durch Silberoxyd und durch kohlensaures Silberoxyd nicht verändert, dahingegen wird Chlormagnesium vollständig gefällt.

Die Thonerde wird aus ihrer Lösung vollständig durch Silberoxyd und durch kohlensaures Silberoxyd ausgeschieden. Dahingegen wird die Beryllerde nur durch Silberoxyd, nicht aber durch kohlensaures Silberoxyd niedergeschlagen.

Die Yttererde wird aus der Lösung des schwefelsauren Salzes durch Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, aber nicht ganz vollständig.

Am merkwürdigsten verhält sich das Manganoxydul gegen Silberoxyd. Wird die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls bei gewöhnlicher Temperatur mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so wird letzteres sehr bald tief schwarz. In der filtrirten Flüssigkeit ist, wenn man einen Ueberschuss von Silberoxyd angewandt hat, viel Silberoxyd gelöst, aber kein Manganoxydul zu entdecken. Durch kohlensaures Silberoxyd wird dieselbe Zersetzung bewirkt, aber erst nach sehr langer Zeit und unter Kohlensäureentwicklung.

Bei der Einwirkung des Silberoxyds auf schwefelsaures Manganoxydul wird letzteres zu Manganoxyd auf Kosten des Silberoxyds oxydirt, welches sich in Silberoxydul verwandelt. Letzteres vereinigt sich mit dem Manganoxyd zu einer salzartigen Verbindung. Diese ist verschieden zusammengesetzt. Ist das Ganze etwas erwärmt und mit heissem Wasser ausgewaschen worden, so ist die Farbe mehr tief dunkelbraun, und sie besteht nur aus gleichen Atomen von Manganoxyd und von Silberoxydul. Ist indessen die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gegangen, und hat man die Verbindung mit kaltem Wasser ausgewaschen, so enthält sie ausserdem noch zwei Atome Silberoxyd.

Die beste Methode, um erstere Verbindung zu erhalten, ist die, dass man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Beide zersetzen sich nicht gegenseitig, oder erst nach sehr langer Zeit erhält man einen sehr

geringen schwarzen Niederschlag. Hat man aber zu der Silberoxydlösung vorher so viel Ammoniak hinzugefügt, dass die entstandene geringe Fällung von Silberoxyd vollständig gelöst wird, so fällt sogleich die schwarze Verbindung.

Vermischt man eine Lösung von essigsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von essigsaurem Silberoxyd, so entsteht sogleich, ohne Zusatz von Ammoniak, der schwarze Niederschlag. Hat man statt des essigsauren Silberoxyds das salpetersaure angewendet, so erscheint derselbe etwas später. In beiden Fällen wird indessen nur eine geringe Menge derselben erzeugt, und eine weit grössere Menge davon wird durch Zusatz einer geringen Menge von Ammoniak gefällt.

Wie das Manganoxydul verwandeln ähnliche Basen, die eine Neigung haben, sich leicht höher zu oxydiren, das Silberoxyd in Silberoxydul, wie dies in späteren Abhandlungen vom Verf. gezeigt werden wird.

XXXVIII.
Ueber ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Beim freiwilligen Verdampfen einer Flüssigkeit, welche durch allmähliges Eintragen von Brom in eine mässig concentrirte Natronlauge erhalten worden war, beobachtete ich die Bildung von Krystallen, deren prismatische Form sie schon auf den ersten Anblick als bestimmt verschieden von den mit ihnen zugleich angeschossenen des bromsauren Natrons sowohl als auch des Bromnatriums erkennen liessen. Diese Krystalle zerfielen beim Behandeln mit Lösungs-

mitteln in Bromnatrium und bromsaures Natron, und erwiesen sich als ein, bisher unbekanntes Doppelsalz, über dessen genauere Untersuchung ich in Folgendem meine Beobachtungen mittheilen will.

Meine Bemühungen waren zuerst dahin gerichtet, eine stets zum Ziele führende Darstellungsmethode der neuen Verbindung auszumitteln, allein dies ist mir, zahlreicher Versuche ungeachtet, bis jetzt noch nicht gelungen. Ich kann nur angeben, dass sich das Doppelsalz beim freiwilligen Verdampfen einer seine beiden Bestandtheile enthaltenden Lösung bald in grösserer, bald in geringerer Menge bildet, dass es aber gewöhnlich nur in geringer Menge auftritt, während neben ihm Bromnatrium und bromsaures Natron getrennt in reichlicher Menge krystallisiren. Aus einer durch Eintragen von Brom in eine Natronlauge bereiteten Flüssigkeit krystallisirt zuweilen, wenn man die richtige Concentration der Aetzlauge und die richtige Menge Brom getroffen hat, eine bedeutende Menge des Doppelsalzes unmittelbar nach der Bereitung beim Abkühlen, und überhaupt fand ich eine solche Flüssigkeit am geeignetsten zur Darstellung. Sie enthält ausser freiem Aetznatron eine bedeutende Menge einer niedrigeren Oxydationsstufe des Broms, was man sowohl an ihrer gelben Farbe und stark bleichenden Eigenschaft, als auch daran erkennt, dass sie durch Ammoniak unter starkem Aufbrausen und durch Alkohol unter starker Erhitzung entfärbt und zersetzt wird; sie ist wahrscheinlich deshalb zur Darstellung der Doppelverbindung besonders geeignet, weil in ihr beim freiwilligen Verdampfen das Natronsalz der niedrigeren Oxydationsstufe des Broms allmählig in bromsaures Salz und Bromür zerfällt, und ersteres beim Entstehen die günstigsten Bedingungen zur Verbindung mit letzterem vorfindet. Das Vorhandensein einer solchen niedrigeren Oxydationsstufe ist aber keinesweges eine nothwendige Bedingung zur Bildung der Doppelverbindung, denn ich sah diese auch dann noch in der genannten Flüssigkeit entstehen, wenn diese mit Ammoniak oder Alkohol im Ueberschusse behandelt worden war; auch der Gehalt an freiem Aetznatron ist nicht nothwendig, scheint aber unter gewissen Umständen

die Bildung des Doppelsalzes zu begünstigen, denn ich erhielt zuweilen durch einen Zusatz von Aetznatron Krystalle davon aus Flüssigkeiten, welche ohne diesen Zusatz nur bromsaures Natron und Bromnatrium getrennt absetzten. Ausserdem aber ist es mir auch gelangen, das Doppelsalz direct aus seinen Bestandtheilen zu bilden, indem ich in einer kaltbereiteten Lösung von Bromnatrium bei + 40—50° C. bromsaures Natron auflöste, wodurch ich eine Flüssigkeit erhielt, welche beim Erkalten Krystalle des Doppelsalzes absetzte. Dies findet jedoch nicht immer statt, und oft sah ich aus einer und derselben Flüssigkeit, welche in verschiedene Gefässe getheilt worden war, in dem einen das Doppelsalz, in dem anderen aber seine Bestandtheile getrennt krystallisiren. Es ist daher die Bildung des Doppelsalzes im Allgemeinen an gewisse Bedingungen geknüpft, welche ich bis jetzt nicht hinreichend zu erforschen vermochte.

Wenn das Doppelsalz in langen Nadeln krystallisirt, so ist es sehr leicht zu erkennen, allein bei langsamer Bildung aus freiwillig verdampfenden Flüssigkeiten werden die Flächen des Prismas zuweilen sehr kurz und dann können die Krystalle wohl mit denen des wasserhaltigen Bromnatriums verwechselt werden, mit denen sie fast immer zusammen krystallisiren, und aus denen man sie auslesen muss. Von diesen lernt man sie aber beim Auslesen sehr bald unterscheiden, nicht nur durch ihren viel grösseren Glanz, sondern auch durch eine eigenthümliche Verschiedenheit des Gefühls beim Rollen zwischen den Fingern, so wie auch durch den verschiedenen Klang, welchen sie beim Fallen auf Glas geben: Erscheinungen, welche wohl aus verschiedenem specifischen Gewichte und verschiedener Wärmeleitung hervorgehen. Gewöhnlich erhielt ich die neue Verbindung in Nadeln krystallisirt, welche zu fein sind, um die Krystallform bestimmen zu können; einmal aber war ich so glücklich einzelne gut ausgebildete messbare (2—4 Linien lange und 1 Linie dicke) Krystalle zu erhalten. Nach N. v. Kokscharows Untersuchungen gehören sie dem monoklinoëdrischen Krystallsystem an. Die Messung der Krystalle ergiebt, wenn man mit V den Winkel bezeichnet, welchen die Klinodiagonalaxe mit der Vertikalaxe bildet,

für die Grundform der Krystalle, d. h. für die hauptmonoklinoëdrische Hemipyramide folgende Axeverhältnisse:

$$a:b:c = 0{,}71004:1:0{,}7814$$
$$V = 80^{0}\,43^{1}/_{2}{}'$$

Ferner wurden erhalten:

	Durch Messung.	Durch Rechnung.
o:M =	136° 13′	136° 17′
o:h =	128° 15′	128° 17′
M:M =	{ 77° 9′ / 102° 51′ }	77° 6′ bis 9′
M:P =	{ 98° 46′ / 84° 16′ }	84° 20′
M:h =	141° 26′	141° 28′

Ein anderes Mal bildete sich, unter mir leider nicht hinreichend bekannten Umständen, eine beträchtliche Menge der Verbindung in 2—3 Linien grossen vierseitigen dünnen Blättern, von welchen viele in horizontaler Lage auf anderen festsassen. Auch diese Blätter waren, wie sich fast immer bei der mikroskopischen Untersuchung der Nadeln ergab, mit kleinen Krystallen von bromsaurem Natron hier und da auf eine solche Weise besetzt, dass es mir nicht gelang, sie mechanisch davon zu trennen. Da nun ausserdem das Doppelsalz aus einer Mutterlauge anschiesst, welche einer concentrirten Auflösung von Bromnatrium entspricht, und da man diese Mutterlauge nur durch Abtrocknen zwischen Fliesspapier entfernen kann, indem das Salz kein Abwaschen mit Wasser verträgt, ohne wenigstens theilweise zersetzt zu werden, so ist es schwer, dasselbe in einem zur Analyse geeigneten Zustande der Reinheit zu erhalten. Selbst von den grösseren einzelnen Krystallen, welche durch Abwischen mit Fliesspapier vollständig von aller aussen anhängenden Mutterlauge befreit werden konnten, ergaben sich bei der Betrachtung durch die Loupe nur wenige ganz rein und homogen, während bei den meisten Tetraëder von bromsaurem Natron entweder so fest ansassen oder sogar in sie hineingewachsen waren, dass eine vollständige mechanische Trennung unmöglich war. Versuche, das Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen, haben mir kein vollkommen befriedigendes Resultat gegeben; es

gelingt zwar, das Salz in einer von seiner Bereitung herrührenden Mutterlauge durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade bis + 40 bis 50° C. unter fortwährendem Umrühren ohne Zersetzung aufzulösen, und es schiesst aus einer solchen Lösung gewöhnlich wieder in Nadeln an, allein auch dann fand ich die Krystalle nicht ganz frei von ansitzendem bromsauren Natron. Ich habe daher, wie aus den weiter unten anzuführenden Zahlen ersichtlich ist, bei der Analyse keine allen Anforderungen entsprechende Genauigkeit erreichen können, halte aber dennoch das Verhältniss des Bromnatriums zum bromsaren Natron für hinreichend festgestellt; die über das Krystallwasser erhaltenen Resultate dagegen passen, seines verhältnissmässig geringen Atomgewichtes wegen, zu mehr als einer Formel, und da habe ich bei der Aufstellung der Formel der Wahrscheinlichkeit folgen müssen.

Durch Wasser sowohl als durch Alkohol wird das Doppelsalz zersetzt. Wasser löst zwar, wie man sich durch Beobachtung seiner Einwirkung unter dem Mikroskope überzeugen kann, im ersten Augenblicke etwas davon unzersetzt auf, allein schon im nächsten Augenblicke setzt diese Auflösung Krystalle von bromsaurem Natron ab, und diese sieht man eben so schnell wachsen, als das Doppelsalz verschwindet. Wenn man nur wenig Wasser angewendet hat, so wandeln sich sehr bald die vollkommen durchsichtigen Krystalle des Doppelsalzes mit theilweiser Beibehaltung ihrer Form in undurchsichtige Skelette von lose zusammenhängenden Krystallen von bromsaurem Natron um, welche von einer Lösung von Bromnatrium durchdrungen und umgeben sind, bei deren Eintrocknung unter dem Mikroskope ich nur Spuren des Doppelsalzes in seiner charakteristischen Nadelform wieder anschiessen sah. Die Ausscheidung des bromsauren Natrons findet auch dann statt, wenn man eine zur gänzlichen Auflösung des Doppelsalzes hinreichende Menge Wasser anwendet, so dass sich immer zuerst das überaus leicht lösliche Bromnatrium und erst später das bromsaure Natron löst. Aus einer solchen Lösung schiesst beim Verdampfen immer zuerst der grösste Theil des bromsauren Natrons an, und erst

wenn die Lösung des Bromnatriums hinreichend concentrirt geworden ist, sieht man wohl auch hier und da einzelne Nadeln des Doppelsalzes sich bilden; man kann daher das Umkrystallisiren des letzteren durch blosses Wasser nicht ausführen, und muss sich dazu einer concentrirten Lösung von Bromnatrium bedienen. Aus meinen Beobachtungen scheint hervorzugehen, dass Krystalle von bromsaurem Natron die Bildung des Doppelsalzes gewöhnlich verhindern und die Lösung zur Ausscheidung der beiden Salze in getrenntem Zustande disponiren.

Alkohol wirkt auf das Doppelsalz in ähnlicher Weise ein als Wasser. Bringt man unter dem Mikroskope auf einen durchsichtigen Krystall des Doppelsalzes einen Tropfen Alkohol, so sieht man augenblicklich an einzelnen Stellen der Oberfläche desselben dunkle, undurchsichtige Stellen sich bilden, welche sich sehr bald zu deutlichen Anhäufungen von Krystallen von bromsaurem Natron gestalten; diese sieht man, namentlich bei den tafelförmigen Krystallen, nach allen Richtungen rasch fortwachsen, während das Doppelsalz verschwindet, und es bleibt bei den nadelförmigen Krystallen ein scheinbar solides, bei den tafelförmigen aber gewöhnlich ein durch leere Stellen unterbrochenes Skelett von bromsaurem Natron zurück.

Das Doppelsalz enthält Krystallwasser, welches durch Erhitzen vollkommen ausgetrieben werden kann, ehe eine Sauerstoffentwicklung stattfindet; dabei wird das Salz undurchsichtig und milchweiss, eine solche Veränderung seines äusseren Ansehens beobachtete ich jedoch auch bei einigen Krystallen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur in einem Glase aufbewahrt worden waren, habe aber nicht ausmitteln können, ob dieselbe in Folge eines Verlustes von Krystallwasser entstanden war, oder eine andere Ursache hatte.

Zur Ausmittelung der Zusammensetzung des Doppelsalzes wurden Analysen des getrockneten Salzes theils durch Behandeln mit 95procentigem Alkohol, theils durch directes Glühen ausgeführt. Bei der ersten Methode wurde stets etwas bromsaures Natron mit aufgelöst, wodurch ein Verlust entstand, bei der zweiten aber ist ein Fortreissen

etwas Bromnatrium mit dem sich stürmisch entwikkelnden Sauerstoff nicht zu vermeiden, wodurch dieser zu hoch ausfallen musste. Die dadurch in den Analysen nothwendig entstehenden Fehler sind aber deshalb von keiner Bedeutung, weil durch sie kein Zweifel über das gegenseitige Atomverhältniss der beiden Salze entstehen kann. Eine Unsicherheit von Belang zeigen die Analysen nur in Bezug auf den Wassergehalt, doch auch diese glanbe ich in befriedigender Weise gelöst zu haben.

I. 1,180 Grm. schön ausgebildeter, möglichst reiner, und durch sorgfältiges Abwischen mit Fliesspapier von aller äusserlich anhängenden Mutterlauge befreiter Krystalle wurden einer Temperatur von +170° C. ausgesetzt, wobei sie 0,102 Grm. oder 8,64 p. C. Wasser verloren. Die rückständigen 1,078 Grm. wasserfreies Salz wurden möglichst sorgfältig geglüht, und erlitten dabei einen Gewichtsverlust von 0,257 Grm. oder 21,78 p. C.

II. 0,356 Grm. verloren bei +150° C. 0,029 Grm. oder 7,9 p. C. Wasser. Die rückständigen 0,338 Grm. wasserfreies Salz wurden mit Alkohol ausgezogen, aus welchem durch Abdampfen und Glühen 0,103 Grm. oder 28,07 p. C. Bromnatrium erhalten wurde. Das ungelöst gebliebene bromsaure Natron betrug 0,222 Grm. oder 60,49 p. C. Verlust 3,54 p. C.

III. 0,250 Grm. schön ausgebildeter Krystalle gaben beim Ausziehen mit Alkohol als Rückstand 0,158 Grm. oder 63,2 p. C. bromsaures Natron, und aus der alkoholischen Lösung wurden durch Eindampfen und Glühen 0,070 Grm. oder 28,0 p. C. Bromnatrium erhalten. Wird der Verlust als Wasser angenommen, so beträgt die Menge desselben 8,8 p. C.

IV. 0,356 Grm. prismatischen Salzes gaben als Rückstand nach dem Ausziehen mit Alkohol 0,220 Grm. oder 61,80 p. C. bromsaures Natron, und 0,102 Grm. oder 28,65 p. C. Bromnatrium aus der alkoholischen Lösung. Wird der Verlust als Wasser angenommen, so beträgt die Menge desselben 9,55.

V. 2,238 Grm. durch Umkrystallisiren aus einer Mutterlauge erhaltene, und zuerst zwischen Fliesspapier sorg-

fältig abgetrocknete, dann aber über Schwefelsäure getrocknete Nadeln gaben bei + 150° C. 0,185 Grm. oder 8,2 p. C. Wasser ab; beim nachherigen Glühen blieb ein Rückstand von 1,570 Grm. oder 70,15 p. C. Bromnatrium, und es waren also 0,483 Grm. oder 21,58 p. C. Sauerstoff entwichen.

VI. 1,692 Grm. lufttrockner Tafeln verloren beim Erhitzen bis + 150° C. 0,144 Grm. oder 8,51 p. C. Wasser, und beim nachherigen Glühen in einem Kölbchen 0,361 Grm. oder 21,34 p. C. Sauerstoff. Als Rückstand blieben 1,187 Gr. oder 70,15 p. C. Bromnatrium.

VII. 1,873 Grm. derselben lufttrocknen Tafeln wurden in einem mit einem Chlorcalciumrohre versehenen Kölbchen geschmolzen und erlitten dabei einen Verlust von 0,400 Grm. oder 21,36 p. C. Sauerstoff. Als Rückstand waren 1,312 Grm. oder 70,05 p. C. Bromnatrium geblieben, und der vom Chlorcalciumrohre aufgenommene Verlust an Wasser betrug 8,59 p. C.

Vergleicht man die Resultate dieser Analysen untereinander, so ergeben sich zwar bedeutende Differenzen, allein alle stimmen, in Anbetracht der Schwierigkeit, ein reines Präparat zur Analyse zu erhalten, so hinreichend mit dem einzigen aus ihnen abzuleitenden Verhältnisse von 2 Atomen Bromnatrium auf 3 Atome bromsaures Natron, dass in dieser Hinsicht über die Zusammensetzung des Doppelsalzes kein Zweifel obwalten kann. Der Wassergehalt dagegen, welcher im Mittel aus allen Analysen zu 8,51 p. C. gefunden wurde, und zwischen 9,55 und 7,0 p. C. schwankte, lässt zwei Annahmen für die Zahl der Wasseratome zu: 6 Atome, welchen 7,564 p. C., 7 Atome, welchen 9,84 p. C. Krystallwasser entsprechen. Zwei Gründe aber haben mich zur Annahme von 6 Atomen bestimmt: erstens dass der erhaltene Wassergehalt bei einem lufttrocknen, und nur schwierig von anhängender Mutterlauge zu trennenden Salze, welches, wie ich es namentlich bei der blättrigen Form beobachtete, trotz anscheinend vollkommener Trockenheit doch in seinem Innern noch etwas Mutterlauge eingeschlossen enthielt, nicht zu gering, wohl aber zu hoch ausfallen konnte; zweitens und hauptsächlich aber der Umstand, dass bei der Zahl 6 die Sauerstoffatome

des Wassers in einem einfachen Verhältnisse zu den 18 Sauerstoffatomen des bromsauren Natrons stehen. Ich halte die Formel:

$$2Na\bar{B}r + 3\dot{N}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}}r + 6\dot{\bar{H}}$$

für die richtige Zusammensetzung des Doppelsalzes ausdrückende, und hoffe, dass die Differenzen der berechneten und gefundenen Zahlen sich mit ihr in Einklang bringen

	Berechnet.		Gefunden. Mittel aus II. III. IV.
$2Na\bar{B}r$	2578,80	28,904	28,26
$3\dot{N}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}}r$	5668,05	63,532	61,66
$7\dot{\bar{H}}$	674,88	7,564	8,73
	8921,63	100,00	98,65
		Verlust	1,35
			100,00
			Mittel aus I. V. VI. VII.
$5Na\bar{B}r$	6446,85	72,260	70,03
18O	1800,00	20,176	21,50
$6\dot{\bar{H}}$	674,88	7,564	3,47
	8921,63	100,000	100,00

In Bezug auf die Constitution der Verbindung lässt diese Formel nur eine Deutung zu. Während bei Mitscherlich's analoger Jodverbindung es in Frage gestellt werden konnte, ob sie wirklich als ein Doppelsalz, oder nicht vielmehr als das Salz einer besonderen Oxydationsstufe des Jods zu betrachten sei, kann hier nicht der geringste Zweifel obwalten. Dass die Bromverbindung ein Doppelsalz ist, geht nicht nur daraus hervor, dass die Zahl der Sauerstoffatome zu denen des Broms und Natriums in keinem einfachen Verhältnisse stehen, sondern auch aus der Indifferenz der Verbindung gegen Ammoniak, aus dem sie Stickstoff entwickeln müsste, wenn sie eine niedrigere Oxydationsstufe des Broms, als die Bromsäure enthielte.

XXXIX.
Ueber die Copulation des Benzoins mit Säuregruppen.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse von den Aldehyden muss, wie es mir scheint, jeder neue, zu einem positiven Resultate führende Versuch mit diesen, oder den mit ihnen polymeren Verbindungen, seine Bedeutung haben. Geleitet von diesem Gedanken habe ich einige Versuche angestellt über die Substitution von Wasserstoff in dem aus Benzoealdehyd durch Verdoppelung seines Atomes hervorgehenden Benzoin. Meine Mittheilungen beginne ich mit der Copulation des Benzoins mit Säuregruppen.

Die Chlorüre der Säureradicale wirken leicht auf das Benzoin ein; unter Entwickelung von Chlorwasserstoff erhält man Körper, welche aus dem Benzoin durch Substitution von Wasserstoff gegen Säuregruppen entstehen. Die Reaction ist rein, es bilden sich keinerlei Nebenprodukte, und die Mengen der sich bildenden Körper entsprechen folgender Gleichung, worin x die Säuregruppe vorstellt:

$$C_{28}H_{12}O_4 + xCl = C_{28}H_{11}(x)O_4 + HCl.$$

Durch Einwirkung von Chloracetyl erhält man auf diese Weise Acetyl-Benzoin; durch Chlorbenzoyl Benzoyl-Benzoin. Ich habe mich auf die Untersuchung dieser beiden Substitutionsprodukte beschränkt: bemerke aber, dass die Substitution ebenfalls leicht mit den Chlorverbindungen der Säuregruppen zweibasischer Säuren vor sich geht, wie z. B. mit dem Chlorosuccinyl.

Chlorbenzoyl wirkt bei der gewöhnlichen Temperatur nicht auf Benzoin ein, beim Erwärmen aber löst sich das Benzoin unter Aufbrausen, welches durch eine von seiner Oberfläche ausgehende Entwickelung von Chlorwasserstoff-

gas hervorgebracht wird. Dies geht schon bei +70° C. vor sich, also bei einer Temperatur, welche tief unterhalb des Kochpunktes des Chlorbenzoyls liegt. Wenn man mit der Erwärmung so lange fortfährt, bis alles Benzoin aufgelöst ist, und bis auch bei einer dem Kochpunkte des Chlorbenzoyls nahen Temperatur (bei +150° ungefähr) keine Entwickelung von Chlorwasserstoffgas mehr bemerkbar ist, so erhält man eine schwach gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten warzenförmige. blättrigkrystallinische Massen sich absetzen, und hat man nicht zu viel Chlorbenzoyl genommen, so erstarrt wohl die ganze Flüssigkeit zu einer weissen festen Masse. Zur leichteren Reinigung des so erhaltenen Produktes kann man seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol von 75 p.C. benutzen. Man giesst nach beendeter Reaction die *flüssige*, noch nicht ganz erkaltete und noch nicht erstarrte Masse in Weingeist, in welchem sie untersinkt, und schüttelt sie damit stark durch, damit sie möglichst fein zertheilt wird; dabei wird sie in ein krystallinisches Pulver verwandelt, welches man nach vollständiger Erkaltung des Gemenges von der Flüssigkeit trennt und auf einem Filter mit kaltem Weingeist abwäscht.

Es wurden verschiedene Verhältnisse von Benzoin zum Chlorbenzoyl genommen und zwar auf 1 Aequivalent des ersteren 1, 2 und mehr Aequivalente des letzteren, aber immer wurden gleiche Mengen des Produktes aus einer und derselben Quantität Benzoin erhalten. Bei gleichen Aequivalenten war aber eine längere und stärkere Erhitzung nothwendig, wobei das Gemenge zuweilen dunkelgelb und sogar braun sich färbte. Ich will hier nur die in zwei Versuchen erhaltenen Zahlen anführen.

I. 144 Theile Benzoin wurden mit 130 Theilen Chlorbenzoyl behandelt, also 1 Aequivalent des ersteren mit etwas mehr als 1 Aequivalent des letzteren; die Einwirkung geschah in einem langhalsigen Kolben unter Erwärmung bis +140° C. Nach Beendigung der Reaction und nach dem Erkalten wurden die Chlorwasserstoffdämpfe durch Einblasen von Luft entfernt, und es ergab sich nun ein Gewichtsverlust von 26 Theilen, aus der rückständigen

Masse aber wurden 210 Theile krystallinisches Pulver erhalten.

II. 380 Theile Benzoin und 500 Theile Chlorbenzoyl, also 1 Aequivalent des ersteren auf 2 Aequivalente des letzteren bis $+140^0$ C. erhitzt verloren 65 Theile und es wurden 560 Theile krystallinisches Pulver erhalten.

Es hat demnach in beiden Fällen 1 Aequivalent Benzoin auf 1 Aequivalent Chlorbenzoyl eingewirkt, und es ist 1 Aequivalent Benzoyl-Benzoin entstanden, während 1 Aequivalent Chlorwasserstoff weggegangen ist. Das überschüssige Chlorbenzoyl war durch Auswaschen mit Weingeist entfernt worden, aus welchem es später als Benzoeäther abgeschieden wurde.

Das Benzoyl-Benzoin ist in Wasser unlöslich und löst sich nur sehr unbedeutend in kaltem Alkohol. Ein Theil desselben bedarf ungefähr 6 Theile kochenden 80 p. C. Alkohols zu seiner Lösung, aus welcher beim Abkühlen fast Alles in der Form dünner, farbloser, dem Benzoin ähnlicher Nadeln sich abscheidet, und nur ungefähr $^1/_2$ p. C. gelöst bleibt. In Aether löst es sich sehr leicht und in grosser Menge, besonders beim Erwärmen und bei der allmähligen freiwilligen Verdunstung des Aethers bei der gewöhnlichen Temperatur erhält man es in grossen, eine Linie dicken, glänzenden, rhombischen Prismen, welche das Licht stark brechen. Bei $+125^0$ C. schmilzt das Benzoyl-Benzoin zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten dickflüssig wird, sich wie Harz in Fäden ziehen lässt, und darauf zu einer dem Caramel oder Gummi ähnlichen Masse erstarrt; diese wird langsam trübe und verwandelt sich endlich in einen krystallinischen Körper, eine Umwandlung, welche durch Reiben mit einem harten Körper beschleunigt wird, und durch Uebergiessen mit warmem Aether oder Alkohol noch schneller vor sich geht.

0,576 Benzoyl-Benzoin gaben:

1,685 CO_2 entsp. 79,78 p. C. C und 0,270 HO entsp. 5,20 p. C. H.

0,351 Benzoyl-Benzoin gaben:

1,027 CO_2 entsp. 79,80 p. C. C und 0,163 HO entsp. 5,15 p. C. H.

Die Formel $C_{42}H_{16}O_6$ verlangt 79,74 p. C. Kohlenstoff und 5,06 p. C. Wasserstoff und es folgt also sowohl aus

den Analysen, als auch aus den bei der Bereitung aus gewogenen Substanzen erhaltenen Mengen des Produktes, dass dem Benzoyl-Benzoin die oben angeführte Formel zukommt und dass seine Bildung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$C_{28}H_{12}O_4 + C_{14}H_5O_2Cl = C_{42}H_{16}O_6 + HCl.$$

Das Benzoyl-Benzoin löst sich leicht in Chlorbenzoyl auf, wird aber davon auch bei andauernder Erhitzung bei 150° C. nicht verändert. Wässrige Kalilösung wirkt nicht darauf ein, allein gegen eine weingeistige Kalilösung verhält es sich wie das Benzoin, d. h. es löst sich mit violetter Farbe und nach beendeter, durch Kochen unterstützter Einwirkung erhält man aus der Lösung benzoesaures und benzilsaures Kali, so dass also hier ein Zerfallen des Körpers stattfindet: das Eintreten der Benzoylgruppe an die Stelle des Wasserstoffs im Aetzkali und darauf die Bildung von benzilsaurem Kali aus dem regenerirten Benzoin durch das Aetzkali.

Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bewirken kein Zerfallen des Körpers und wirken gar nicht darauf ein, vorausgesetzt, dass man letztere nicht in concentrirtem Zustande und bei einer Temperatur darauf einwirken lässt, bei welcher eine Zerstörung erfolgt. Chlor ist ohne Einwirkung selbst auf geschmolzenes Benzoyl-Benzoin; die Einwirkung starker Salpetersäure darauf aber ist bemerkenswerth. Es ist bekannt, dass das Benzoin durch Chlor und Salpetersäure in Benzil umgewandelt wird, indem es 2 Atome Wasserstoff abgiebt, und es kann also auf direktem Wege keine Substitution von Wasserstoff darin weder durch Chlor noch durch die Gruppe NO_4 hervorgebracht werden. Hierzu bemerke ich noch, dass die Chloracidyle auf das Benzoyl ohne Einwirkung sind, denn es löst sich in ihnen bei erhöhter Temperatur auf und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder unverändert aus. Ich erhitzte Benzil mit Chlorbenzoyl bis zum Kochpunkte des letzteren, die Auflösung bräunte sich zwar, allein beim Erkalten krystallisirte aus ihm wieder unverändertes Benzil und es war keine Entwickelung von Chlorwasserstoff bemerkbar.

Bringt man Benzoyl-Benzoin in Berührung mit Salpetersäure von 1,51 spec. Gew., gleichviel ob sie farblos oder gelbgefärbt ist, so erhitzt sich das Gemenge von selbst, das Benzoyl-Benzoin schmilzt und schwimmt als ölartige Flüssigkeit auf der Säure. Hat man nur wenig Säure genommen, so löst es sich beim Erwärmen darin auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, nimmt man aber auf 1 Theil Benzoyl-Benzoin $1^1/_2$ Theil oder mehr Salpetersäure, so löst es sich auch ohne äussere Erwärmung darin auf, fast ohne alle Bildung rother Dämpfe; die Reaction ist also in vieler Hinsicht derjenigen ähnlich, welche mit dem Benzoin stattfindet, nur dass letzteres sich leichter in Salpetersäure löst, sich stärker damit erwärmt und rothe Dämpfe sich bilden. Wenn man das Benzoil-Benzoin nur in Berührung mit einer kleinen Menge Salpetersäure schmelzen lässt, und den erhaltenen ölartigen Körper von der Säure trennt, so findet man denselben nach gehörigen Auswaschen mit Wasser fast ausschliesslich aus unverändertem Benzoyl-Benzoin bestehend. Nimmt man aber eine solche Menge Salpetersäure, dass das Benzoyl-Benzoin sich darin ohne äussere Erwärmung löst, und giesst man die schwach gelblich gefärbte Auflösung in kaltes Wasser, so setzt sich daraus eine harzartige, in der Kälte harte, in heissem Wasser aber leicht schmelzende Substanz ab. Wäscht man diese so lange mit Wasser, bis dieses nicht mehr gelblich und nicht mehr sauer ist, so erhält man von 2 Theilen Benzoyl-Benzoin gewöhnlich 3 Theile des harzartigen Körpers; dieser lässt sich durch Aether sehr leicht in 2 Substanzen trennen, in eine in kaltem Aether sehr leicht lösliche, und in eine darin schwer lösliche. Wenn man daher die harzartige Masse mit Aether übergiesst, so wird sie nach einiger Zeit gleichsam zerfressen und verwandelt sich in ein krystallinisches Pulver; wenn die Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzoyl-Benzoin ohne bedeutende Erwärmung vor sich gegangen war, so ist das Pulver vollkommen farblos und die ätherische Lösung nur schwach gelblich gefärbt. Von dem Pulver erhielt ich gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte des Gewichts des angewendeten Benzoyl-Benzoins. Beim Abdampfen der

ätherischen Lösung erhält man eine dicke, ölartige Flüssigkeit, welche sich in Alkohol, sogar bei der Siedhitze, nur schwer auflöst. Auch der pulverförmige Körper löst sich schwer in Alkohol; 1 Theil desselben erfordert 12 Th. kochenden Alkohols zu seiner Auflösung, und beim Erkalten scheidet er sich fast vollständig wieder in der Form weisser, glänzender Schuppen ab, welche aus treppenförmig zusammengewachsenen rhombischen Tafeln bestehen und in Masse betrachtet Aehnlichkeit mit Borsäure haben.

Die Krystalle dieser Nitroverbindung schmelzen ungefähr bei $+137^0$ C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche erst bei $+110^0$ zu einer körnigen, dem Stärkezucker ähnlichen Masse erstarrt; in dünnen Schichten erstarrt sie zu einer gummiartigen Masse, welche aber beim Reiben mit einem harten Körper bald undurchsichtig und krystallinisch wird. In Wasser ist die Verbindung nicht auflöslich, in starker Salpetersäure aber löst sie sich, namentlich bei gelinder Erwärmung, sehr leicht in grosser Menge auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Kocht man sie aber mit Salpetersäure, so entsteht ein neuer Körper, welcher ziemlich leicht in Aether löslich ist, in Alkohol aber noch schwerer als der unveränderte sich löst, und aus der heissen Lösung beim Erkalten sich pulverförmig ausscheidet. Der zuerstgenannte aus Alkohol umkrystallisirte Nitrokörper gab bei der Analyse folgende Resultate:

Aus 0,4665 des Körpers erhielt man:

1,195 CO_2, entsprechend 69,88 p. C. C und 0,180 HO, entsprechend 4,28 p. C. H.

Aus 0,415 des Körpers erhielt man:

1,060 CO_2, entsprechend 69,66 p. C. C und 0,156 HO, entsprechend 4,17 p. C. H.

0,624 des Körpers gaben 0,025 Stickstoff, entsprechend 4,00 p. C. N.

Die Formel $C_{42}H_{15}NO_{10}$ verlangt 69,80 p. C. C, 4,15 p. C. H und 3,88 p. C. N; unser Körper ist also aus $C_{42}H_{16}O_6$ durch Substitution von Wasserstoff durch NO_4 hervorgegangen, allein ob diese Substitution in der Benzoin- oder

Benzoylgruppe stattgefunden hat, habe ich bis jetzt nicht ausmitteln können, indem er durch Aetzkali nicht so zerfällt, wie das Benzoyl-Benzoin. Wenn man die Quantität des Nitrokörpers berücksichtigt, welche aus einer gegebenen Menge Benzoyl-Benzoin erhalten wird, so ergiebt sich, dass nur die Hälfte des letzteren an der Bildung des krystallinischen Nitroproduktes Antheil habe; die andere Hälfte tritt in Gestalt eines ölartigen Körpers auf, welcher ebenfalls ein Nitroprodukt darstellt, dessen Zusammensetzung ich aber noch nicht ausmitteln konnte, weil ich ihn nicht in der zur Analyse nothwendigen Reinheit erhalten konnte.

Beim Uebergiessen von Benzoin mit Chloracetyl beginnt die Einwirkung nur langsam, aber beim Erwärmen bis $+40 - 50^0$ C. geht die Auflösung unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas vor sich. Stärker darf man bis zur vollständigen Auflösung des Benzoins nicht erwärmen, weil sonst die Masse leicht sich bräunt und die Reinigung des Produktes erschwert wird. Nach vollendeter Auflösung (ich nahm gewöhnlich auf 4 Gewichtstheile Benzoin 3 Th. Chloracetyl) erhitzte ich die erhaltene klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade so lange, bis bei der Temperatur des kochenden Wassers nichts mehr entwich; gewöhnlich erhielt ich aus 4 Theilen Benzoin gegen 5 Theile Produkt, folglich hatten gleiche Aequivalente der beiden Körper auf einander eingewirkt. Das flüssige Produkt erstarrt beim Erkalten nur langsam und verwandelt sich in eine krystallinische Masse. In Aether und Alkohol löst diese sich sehr leicht, namentlich in ersterem, von dem sie in der Wärme nur etwas mehr als die Hälfte ihres Gewichts erfordert. Bei der langsamen Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man grosse rhombische Prismen und sechsseitige Tafeln, welche aus rhombischen durch die Abstumpfung der stumpfen Ecken des Rhomboëders entstanden zu sein scheinen. Aus der heissen alkoholischen Auflösung krystallisirt der Körper beim Erkalten in dünnen glänzenden Krystallen, gewöhnlich von letzterer Form. In Wasser ist er unlöslich, schmilzt bei einer unter dem Kochpunkte des Wassers liegenden Tem-

peratur zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten dick wird, lange zähe bleibt, dann zu einer gummiartigen Masse erstarrt und sich endlich, besonders in dünnen Schichten, nur langsam in eine weisse krystallinische Masse umwandelt. Aus Alkohol und Aether umkrystallisirt gab mir dieser Körper folgende Resultate:

Aus 0,361 des Körpers erhielt man:

1,001 CO_2, entsprechend 75,62 p. C. C und 0,180 HO, entsprechend 5,54 p. C. H.

Aus 0,407 erhielt man:

1,131 CO_2, entsprechend 75,59 p. C. C und 0,206 HO, entsprechend 5,62 p. C. H.

Die Formel $C_{32}H_{14}O_6$ verlangt 75,59 p. C. C und 5,51 p. C. H, folglich ist unser Körper Acetyl-Benzoin; seine Zusammensetzung wird durch die angeführte Formel ausgedrückt und seine Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{28}H_{12}O_4 + C_4H_3O_2Cl = C_{32}H_{14}O_6 + HCl.$$

Wässrige Kalilösung, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff sind ohne Wirkung auf das Acetyl-Benzoin; weingeistige Kalilösung giebt damit nach beendigter Reaction ein Gemenge von essigsaurem und benzoësaurem Kali: ein Zerfallen, welches dem des Benzoyl-Benzoins entspricht.

Starke Salpetersäure giebt damit ein Gemenge von zwei Nitroprodukten in der Form einer dickflüssigen, durchsichtigen, fast farblosen, terpenthinartigen Masse, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht und in Aether noch leichter löslich ist. Aus der ätherischen Auflösung setzt sich ein fester Nitrokörper in der Form von krystallinischen Krusten ab.

XL.
Ueber Monochloressigsäure.

Diese von Dumas nicht rein dargestellte Säure hat Dr. R. Hoffmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 1) näher untersucht. Folgendes ist die Gewinnungsmethode derselben:

Käuflicher Eisessig wird (zu etwa 1 Pfund) in einer tubulirten Retorte, die sich in einem Bad von 120° befindet, längere Zeit der Einwirkung des Chlors und zugleich des directen Sonnenlichts unterworfen, und zwar so, dass das über der Oberfläche der Flüssigkeit ausmündende Chlorzuleitungsrohr immer Dampf der Essigsäure trifft. Mit dem aufwärts stehenden Retortenhals sind Verdichtungsröhren verbunden, damit etwas verflüchtigte Essigsäure wieder zurückfliessen kann. Nur bei starkem Sonnenlicht geht die Chloraufnahme rasch von statten.

Die so behandelte Flüssigkeit enthält ausser der Monochloressigsäure und unzersetzter Essigsäure auch ein wenig einer höher gechlorten Essigsäure. Man destillirt und sammelt zunächst das Destillat zwischen 130 — 190°, fractionirt dieses und sammelt das zwischen 185 — 187° Uebergehende. Dieses ist eine dicke Flüssigkeit, die entweder bald oder erst nach längerer Zeit, gewöhnlich beim Berühren mit einem Stab zu Krystallen erstarrt, die bei 45 — 47° schmelzen und fast reine Monochloressigsäure sind. Durch nochmaliges Destilliren der Krystalle und Beseitigen der ersten und letzten Antheile des Destillats erhält man die Säure rein. Die Analyse der Krystalle vor der letzten Destillation ergab einen Chlorgehalt von 38 bis 39,6 p. C., nach der letzten Destillation von 37,7—37,64, die Rechnung nach der Formel $C_4H_3ClO_4$ verlangt 37,57 p. C. Chlor.

Als Siedepunkt wurde für die Proben nach der letzten Destillation gefunden 185°, 186° und 187,8° bei 755,7 Mm. B. Der Erstarrungspunkt der Krystalle dieses Antheils schwankte zwischen 60 und 64°, der Verf. wählt 62°, weil

hierbei das Thermometer am längsten constant blieb. Das spec. Gewicht der flüssigen Säure war bei 73° C. = 1,3947, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Die Eigenschaften der Monochloressigsäure sind denen der Trichloressigsäure, wie sie Dumas beschrieben hat, sehr ähnlich; aber die geringe Differenz der Siedepunkte beider und die Anomalie in ihren Schmelzpunkten veranlasst den Verf. zu dem Argwohn, dass Dumas' Säure durch eine flüchtigere und leichter schmelzbare Verbindung verunreinigt gewesen sei.

Die Monochloressigsäure schmeckt ätzend sauer, zieht Blasen und zerstört die Oberhaut; bei ihrem Zerfliessen entsteht bedeutende Temperaturerniedrigung. Sie riecht kalt kaum, ihr Dampf reizt und wirkt erstickend. Ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich und krystallisirbar.

Die *Kalisalze*. Das neutrale Salz, durch Verdunsten über Schwefelsäure concentrirt, scheidet sich aus der syrupsdicken Lösung in farblosen Blättern, $\dot{K}C_4H_2ClO_3 + 3\dot{H}$, aus, die bei 100° nichts verlieren und jenseits dieser Temperatur sich zersetzen.

Das saure Salz, $\dot{K}C_4H_2ClO_3 + \dot{H}C_4H_2ClO_3$, ist schwerlöslich und man erhält es daher sogleich in perlglänzenden Schuppen, wenn eine Lösung des neutralen Salzes mit der freien Säure vermischt wird.

Das *Ammoniaksalz* ist sehr leicht löslich und schwer krystallisirt und frei von Salmiak zu erhalten, weil es sich wie das Kalisalz beim Abdampfen partiell zersetzt.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}aC_4H_2ClO_3 + 2\dot{H}$, ist am leichtesten in deutlichen Prismen völlig rein zu gewinnen, da es sich beim Abdampfen nur wenig zersetzt und beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung grösstentheils auskrystallisirt.

Das *Silbersalz* bildet perlglänzende Schuppen,

$$\dot{A}gC_4H_2ClO_3,$$

die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen, am Lichte sich schwärzen und bei 120° unter Verpuffung und Hinterlassung von Chlorsilber und Silber sich zersetzen.

Sowohl die neutralen Alkalisalze als auch die Säuren für sich oder mit Zusatz von überschüssigem Alkali zersetzen sich beim Erhitzen ihrer Lösung, ohne dass nachher die Bildung von Spaltungsprodukten, weder Ameisensäure, noch Essig-, noch Oxalsäure nachweisbar wäre. Beim Erhitzen des trocknen Kalisalzes bis 110°, wobei es gelblich wurde und sauer reagirte, entstand Chlorkalium und ein in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, für welches der Verf. die Zusammensetzung der Glykolsäure muthmasst:

$$(\dot{K}C_4H_2ClO_3 \text{ und } 2\dot{H} = KCl \text{ und } C_4H_4O_6).$$

Durch Zink oder Kaliumamalgam wird aus der Monochloressigsäure die Essigsäure regenerirt, doch entwickelt sich dabei stets etwas Wasserstoffgas.

Die Einwirkung des Chlors auf den Eisessig ist im Dunkeln und zerstreuten Tageslicht bei gewöhnlicher Temperatur nur unbedeutend, stärker bei 100—120°, so dass man bei 27stündiger Behandlung 12½ p. C. Ausbeute an Monochloressigsäure erhält. Bei 23stündiger Einwirkung mit Sonnenlicht und 7stündiger ohne dasselbe betrug die Ausbeute 33⅓ p. C. In allen diesen Fällen bildete sich keine Oxalsäure als Nebenprodukt, dagegen ein wenig Kohlensäure beim Kochen des Produkts mit Barytwasser und eine Spur einer höher gechlorten Essigsäure, deren Barytsalz undurchsichtige kleine Warzen darstellte. Trichloressigsäure schien es nicht zu sein, denn man erhielt durch Ammoniak kein Chloroform daraus.

Brom mit Eisessig in einem zugeschmolzenen Glasrohr bei 100° mehre Tage lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, liess keine Spuren von Einwirkung wahrnehmen.

Das Chlorid des Radikals der Monochloressigsäure vermittelst Phosphorsuperchlorid darzustellen, gelang dem Vf. nicht, und aus den Mittheilungen von Wurtz leuchtet ein, warum. Die Abscheidung desselben vom gleichzeitig entstandenen Phosphoroxychlorid durch Destillation war nicht möglich, weil der Siedepunkt des Monochloracetylchlorids bei 105° liegt. Wurtz gewann dasselbe durch Einwirkung von Chlor auf Chloracetyl.

XLI.

Ueber die Darstellung des Kobalts in reinem Zustande.

Von

W. de Witt.

(Aus dessen Inauguraldissertation. Göttingen 1857.)

Wegen der Umständlichkeit der bisher angewandten Methoden zur Gewinnung des reinen Kobalts hat der Verf. zwei neue Wege zur Erreichung dieses Zwecks eingeschlagen. Der eine führt dahin, das bekannte ammoniakalische Sesquichlorid, $CoCl_3 5NH_3$, der andere, das salpetrigsaure Kali-Doppelsalz abzuscheiden.

Als Kobalterz wurde für alle Versuche Speisskobalt von Riechelsdorf angewendet und zuvor die Entfernung des grössern Theils des Arseniks vorgenommen. Letzteres geschah durch Schmelzen des Erzes in starkem Feuer unter einem Flussmittel, bis kein Geruch nach Arsenik mehr bemerkbar war. Borax bewährte sich nicht gut, weil er etwas Kobaltoxydul löste, dagegen schwarzer Fluss sehr gut. Die rückständige metallisch glänzende krystallinische Verbindung bestand in zwei Versuchen aus 61,3 p. C. Kobalt und 28,7 p. C. Arsen, berechnet aus dem Gewichtsverlust des Speisskobalts, als CoAs*) genommen; denn der Verlust betrug 54 p. C. Dieser Verlust scheint einer im Rückstand bleibenden chemischen Verbindung Co_4As oder wie der Verf. vorzieht $Co_3As + Co_5As$ zu entsprechen. Diese Arsenverbindung wurde in heissem Königswasser gelöst, zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft, nach der Verdünnung der Lösung mit $^1/_4$ Volum concentrirter Salmiaklösung vermischt und dann mit Ammoniakgas so imprägnirt, dass sie stark darnach roch. Die violette Lösung schied zuerst völlig kobaltfreies arsensaures Eisenoxyd ab, welches man entfernte, und als

*) Co = 368,75; As = 937,5.

sie an der Luft allmählich purpurroth geworden, sättigte man sie mit Chlorwasserstoffgas. Dabei schied sich anfangs ein gelblich grüner Niederschlag von arsensaurem Nickeloxydul aus, der sich in überschüssiger Säure wieder löste. Beim Kochen der Lösung begann die Ausscheidung des purpurrothen Kobalt-Ammoniak-Chlorids und aus der nach dem Erkalten von dem reichlichen Niederschlag abgegossenen Mutterlauge wurde durch Concentration bis zu $^1/_4$ des Volums noch mehr des Chlorids erhalten. Als aus der zuletzt grün gefärbten Mutterlauge der letzte Antheil Kobalt durch Schwefelwasserstoff gewonnen werden sollte und deshalb dieselbe mit essigsaurem Natron versetzt wurde, schied sich grünes arsensaures Nickeloxydul aus. (Ob die Flüssigkeit überhaupt noch Kobalt gelöst enthielt, sagt der Verf. nicht. D. Red.)

Das purpurrothe Kobaltsalz, welches schwer in Salmiak und gar nicht in verdünnter Salzsäure löslich ist, wurde mit letzterer ausgewaschen, in trocknem Wasserstoff stark geglüht und das rückständige Metall in Salpetersäure gelöst. Die Lösung enthielt Arsenik, aber so wenig, dass der Verf. meint, man würde das Salz völlig arsenfrei erhalten haben, wenn es nur einmal aus etwas salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt worden wäre.

Die Abscheidung des Kobalts als salpetrigsaure Kali-Verbindung gelingt nach Stromeyer (s. ds. Journ. LXVII, pag. 184) am besten aus neutralen Verbindungen. Um eine solche zu erhalten, konnte nicht die Lösung des Arsenkobalts in Königswasser abgedampft und mit Wasser wieder aufgenommen werden, weil fast lauter unlösliche arsensaure Salze zurückblieben. Es musste deshalb der Speisskobalt durch zweimaliges Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Schwefel vom Arsen befreit und das Schwefelkobalt in Salpetersäure gelöst werden. Die neutrale Lösung des salpetersauren Kobaltoxyduls versetzte man mit einer concentrirten Lösung von krystallisirtem salpetrigsauren Kali (nach Stromeyer s. dies. Journal a. a. O. p. 185 bereitet) zu wiederholten Malen und mit etwas verdünnter Salpetersäure, damit der bei dem zweiten Zusatz entstandene rosenrothe Niederschlag sich in den

gelben umändere. Nach 24 Stunden Stehens, wobei sich fortdauernd Stickoxyd entwickelte, wurde die Lösung abfiltrirt und der Niederschlag mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali völlig ausgewaschen. Aus dem grünen Filtrat wurde nach Laugier's Methode das Nickel entfernt und die Lösung war dann vollkommen farblos, woraus der Verf. die vollständige Ausfällung des Kobalts erschloss. Das erhaltene Kobaltsalz gab bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff keine Spur Arsen zu erkennen.

Um die weitläufige Befreiung des Speisskobalts von Arsen zu ersparen, versuchte der Verf. die schwach saure salpetersaure Lösung des oben erwähnten Arsenkobalts, welche überdies noch mit Eisenchlorid, Kupfervitriol und Nickelchlorür versetzt war, durch salpetrigsaures Kali zu fällen. Dies gelang auch eben so vollkommen und der Niederschlag war eben so frei von fremden Metallen, wie der zuerst gewonnene.

Auch wenn nach Kersten der Rückstand von der zur Trockne verdampften Lösung des ungeschmolzenen Speisskobalts in Königswasser mit verdünnter Eisenvitriollösung gekocht wird, gelingt die Abscheidung von arsensaurem Eisenoxydul und alles Kobalt geht als schwefelsaures Salz in Lösung. Man kann nach Ueberführung des Eisens in Oxyd, Abdampfen und gelindes Glühen das Eisenoxyd ganz entfernen und aus der mit Wasser erhaltenen Lösung das Kobalt mittelst salpetrigsauren Kalis eben so rein erhalten, wie in den beiden vorerwähnten Versuchen.

Um aus dem gelben Salze das Kobalt metallisch zu erhalten, ist es am besten, dasselbe mit kohlensaurem Natron zu kochen und das erhaltene Kobaltoxyd zu reduciren.

Leider hat der Verf. nicht versucht, den kürzesten von allen Wegen einer Prüfung zu unterwerfen, nämlich direct Speisskobalt zu lösen und mit salpetrigsaurem Kali zu fällen. Er ist aber der Ansicht, dass es wohl besser sei, erst einen Antheil des Arsens durch Schmelzen zu entfernen.

XLII.

Ueber das Atomgewicht des Antimons.

W. P. Dexter hat zur Bestimmung des Atomgewichts dieses Metalls das zuerst von Berzelius angewendete Verfahren befolgt, die Gewichtszunahme bei der Oxydation mittelst Salpetersäure zu erforschen, in der Voraussetzung, dass sich nichts als SbO_4 bilde. (Pogg. Ann. C, p. 563.) Dass letzteres der Fall sei, oder dass sich der Sauerstoff von $\overset{\cdots}{Sb}$ zu dem von $\overset{\cdots\cdot}{Sb} = 3:4$ verhalte, ermittelt der Verf. durch Behandlung von reinem Antimonoxyd mit Salpetersäure und Glühen nach derselben Art, wie wir es später anführen werden. Das reine Antimonoxyd für diesen Zweck konnte nur sicher durch Sublimation des auf nassem Wege durch Alkalien gefällten Oxydes in einem trocknen Kohlensäurestrom erlangt werden.

Das zu seinen Versuchen erforderliche reine Antimonmetall bereitete der Verf. durch Glühen eines Gemenges gleicher Theile Brechweinstein und Salpeter im hessischen Tiegel und nachherigen Zusatz von $^1/_2$ Th. Kalihydrat zu der völlig weissen Masse. Nachdem diese eine Zeit lang im ruhigen Fluss erhalten worden, goss man sie auf blankes Eisenblech aus und löste sie in heissem Wasser, fällte das Filtrat mit einer von Magnesiasalzen durch kohlensaures Natron befreiten Kochsalzlösung, wusch das ausgeschiedene antimonsaure Natron durch Wasser und zersetzte es durch Salpetersäure. Die mit heissem Wasser und Salpetersäure ausgewaschene Antimonsäure wurde mit reiner (durch Verbrennung von Terpenthinöl erhaltener) Kohle im Porcellantiegel reducirt und das natriumhaltige Metall nochmals mit Antimonsäure geschmolzen, bis zwei Proben hintereinander gleiche Zunahme bei der Oxydation durch Salpetersäure zeigten. Oxyd enthielt das Metall nicht, denn es gab gleiches Resultat, nachdem es zuvor in einem Wasserstoffstrom geschmolzen war.

er

Das so erhaltene Metall hatte blättrigen bis strahligen Bruch und bei 3,75° C. ein spec. Gew. =

6,7087
6,7026
6,6987
6,7102
6,7047
6,7052

Die Salpetersäure, welche der Verf. zur Oxydation brauchte, war aus chlorfreiem Salpeter sorgsam destillirt, enthielt aber trotz wiederholter Destillation auf je 15 C. C. stets noch 0,2—0,3 Milligrm. festen Rückstand, welcher bei den Versuchen in Abrechnung gebracht wurde. Die Stärke der Säure war 1,42—1,47 und 1,2 spec. Gewicht.

In demselben Tiegel, worin das Antimon oxydirt wurde, wog man auch das erhaltene Produkt. Um bei der Operation alles Spritzen und die Verunreinigung durch hineinfallenden Staub zu verhüten, versah der Verf. seinen Tiegel mit einer besondern Vorrichtung, rücksichtlich deren Beschreibung wir auf das Original verweisen. Es wurde das im Achatmörser fein gepulverte Metall zuerst mit der kalten verdünnten Salpetersäure längere Zeit erhitzt, dann mit der starken zur Trockniss verdampft, hierauf bis zur dunkeln Rothgluth und schliesslich über der Gebläselampe erhitzt und dieses wiederholt bis zur Gewichtsconstanz. Nur einmal waren reducirende Gase in den Tiegel geschlagen und hatten Metall verflüchtigt und zweimal hatte sich Antimonoxyd am Tiegeldeckel sublimirt. Solche Versuche sind aus der tabellarischen Zusammenstellung weggelassen. Beim Wägen wurden die nöthigen Vorsichtsmassregeln rücksichtlich der Trockenheit in der Waage u. s. w. selbstverständlich getroffen.

Die Resultate der Analysen waren folgende:

Angewendete Antimonmenge.	Erhaltenes SbO_4	Procent. Zusammens. v. SbO_4	Atomgew. d. Antimons.
1,7638	2,2251	79,268	1529,5
1,5909	2,0069	79,272	1529,7
3,064	3,866	79,255	1528,2
3,2896	4,1501	79,266	1529,2
1,7488	2,2066	79,253	1528,0
1,5186	1,9157	79,271	1529,7
3,133	3,9526	79,264	1529,0
1,50265	1,89585	79,260	1528,6
2,0759	2,61825	79,286	1531,0
1,7944	2,26355	79,274	1529,9

Aus diesen Zahlen ergiebt sich als arithmethisches Mittel 1529,27 und nach der Methode der kleinsten Quadrate 1529,2. Die Zusammensetzung des antimonsauren Antimons ist in 100 Theilen:

79,266 Antimon
20,734 Sauerstoff

Spätere Versuche, in denen das während der vorigen Operation gewonnene antimonsaure Antimonoxyd durch Glühen mit reiner Kohle reducirt, umgeschmolzen, in Königswasser gelöst, aus der weinsauren Lösung als Schwefelmetall gefällt, dieses durch Wasserstoff reducirt und das dabei resultirende Metall mehrmals mit Salzsäure gekocht und in Wasserstoff umgeschmolzen war, lieferten ein nahezu gleiches Ergebniss, indem bei der Operation von 1,6723 Grm. die Zunahme 0,4378 Grm. betrug, also das Atomgewicht daraus 1528,8.

Schliesslich mag bemerkt werden, dass die Methode, Antimonchlorid durch Goldchloridkalium zu reduciren, so ausserordentlich abweichende Resultate lieferte, dass der Verf. gänzlich davon abstehen musste, obwohl die grössten Vorsichtsmassregeln sowohl in der Bereitung des reinen Goldsalzes, als auch in der Abhaltung aller organischen Substanz während des Filtrirens etc. getroffen waren. Auch beobachtete der Verf., dass eine mit Antimon gekochte salzsaure Lösung von Antimonchlorid, die Anfangs mit Jodkalium und Stärke sich nicht bläute, nach einigen Sein eJen an der Luft blau wurde.

XLIII.

Ueber eine neue Titrir-Vorrichtung.

Von

C. Scheibler.

Bekanntlich lassen sich die sonst so zweckentsprechenden Mohr'schen Büretten mit Quetschhahnvorrichtung nicht in Anwendung bringen, wenn die Aufgabe vorliegt, mit Chamäleonlösung zu titriren. Eben so ist das Vollsaugen der Pipetten mit sauren, ätzenden oder giftigen Lösungen (z. B. mit arseniger Säure) eine unangenehme Operation, wegen des leichten ruckweisen Aufsteigens der Lösungen bis in den Mund hinein, sobald unvorhergesehenerweise die Pipettenspitze aufhört, in die betreffenden Lösungen einzutauchen. Diesen Uebelständen abzuhelfen, habe ich mir eine leicht zu beschaffende Vorrichtung nebengezeichneter Gestalt construirt, welche das Vollsaugen, so wie das Ablaufenlassen von Flüssigkeiten, gleichgültig, ob letzteres tropfenweise oder in einem Strahle stattfinden soll, leicht ermöglicht.

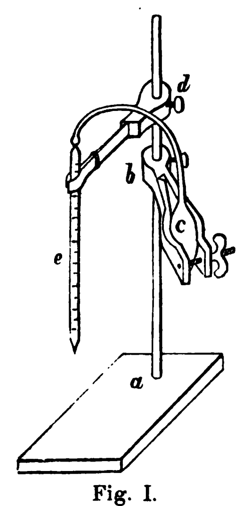


Fig. I.

Der Apparat Fig. I., der in den meisten Fällen aus einer gewöhnlichen Retortenklemme construirt werden kann, besteht im Wesentlichen aus einem Stative *a*, woran auf und nieder schraubbare Klemmen *b* und *d* befindlich sind. Die Klemme *b* fasst eine Kautschoukkugel *c*, welche zu einer Röhre verlängert ist und durch diese luftdicht mit der mittelst Klemme *d* gehaltenen Pipette oder Bürette *e* in Verbindung steht. Statt einer Kautschoukkugel mit Rohr kann man die in jedem Spielwaarenlager sich vorfindenden, mit einer Oeffnung versehenen Spiel-

bälle benutzen, an welche man entweder unmittelbar, oder durch Zwischenschiebung einer zwei Mal gebogenen Glasröhre die Bürette oder Pipette befestigt. Immerhin ist es zweckmässig, die Klemme *b* mit der Kautschoukkugel nach unten zur rechten Hand an das Stativ zu befestigen, damit man beim Schrauben den Arm auf den Tisch stützen kann.

Die Benutzung dieser Vorrichtung ist an sich klar. Will man nämlich die Bürette oder Pipette mit Flüssigkeit anfüllen, so treibt man zunächst durch Zusammenschrauben der Kautschoukkugel die Luft durch *e* hinaus, taucht alsdann die Spitze von *e* in die einzufüllende Flüssigkeit und lässt durch Losschrauben der Kugel diese sich wieder ausdehnen, wobei die Flüssigkeit in *e* beliebig hoch hineingesaugt wird. Es lässt sich in dieser Weise eine Bürette oder Pipette bis zu einem gewünschten Theilstriche sehr leicht und genau anfüllen, wenn man in die Nähe desselben angekommen, dafür Sorge trägt, dass die Spitze der ersteren eben nur in die einzufüllende Flüssigkeit eintaucht. Das Entleeren des Apparats *e* geschieht durch Zusammenpressen der Kugel *c*, welches so allmählich stattfinden kann, dass die Titrirflüssigkeit nur tropfenweis abfliesst. Die Vorzüge dieses Apparates vor den bisherigen bestehen darin:

1) dass derselbe zu allen Titrirflüssigkeiten, insbesondere zu Chamäleonlösung benutzt werden kann;

2) dass das Ausfliessenlassen selbst genauer als mit den Quetschhahnbüretten stattfinden kann, weshalb denn auch meine Vorrichtung für alle übrigen Titrirflüssigkeiten zu empfehlen sein dürfte, da die Möglichkeit der Festsetzung einer Luftblase in die Kautschoukröhre der Quetschhähne, diese weniger zuverlässig erscheinen lässt;

3) dass das Vollsaugen der Büretten bis zu einem gegebenen Theilstrich erleichtert ist, indem das Auge mit letzterem in gleicher Höhe gehalten werden kann.

Eine unwillkommene Einschränkung dieser Aufsauge-Bürette darf ich jedoch nicht verschweigen, darin bestehend, dass man nur mit kleinen und mittelgrossen, dabei engen bis höchstens zu 30 bis 50 Cub.-C. gehenden Büretten arbeiten kann, da bei grösseren und weiteren Büretten die

Flüssigkeitssäule durch Erschütterungen gar zu leicht in Schwingungen versetzt wird und theilweise auströpfelt. Diese Unannehmlichkeit lässt sich jedoch durch Capillar-Attraction wesentlich aufheben, wenn man die Ausfluss-Spitze der Bürette möglichst enge und etwas länger als gewöhnlich sein lässt; im Uebrigen aber dürften Büretten bis zu 30 Cub.-C. Inhalt allen Zwecken ebenfalls genügen, da dieselben bei einer und derselben maassanalytischen Bestimmung mit Leichtigkeit 2 bis 3 Mal gefüllt werden können.

Diejenigen Chemiker und chemischen Techniker, deren Aufgabe es ist, täglich und vielfach mit Titrir-Apparaten zu arbeiten, können zweckmässig dem vorbeschriebenen Apparate eine umfassendere Gestalt geben, auch zweifle ich nicht, dass statt der Gummikugel eine zweckentsprechendere Saug- und Druckvorrichtung sich wird herstellen lassen; so z. B. könnte eine hohle Trommel, welche mit einer Gummiplatte überspannt ist, durch Eindrücken und Loslassen der letztern das Einsaugen und Auströpfeln der titrirten Lösungen in und aus den Messapparaten bewerkstelligen. Ferner könnte diese Gummiplatte, um das Ausfliessenlassen der Flüssigkeiten sowohl tropfenweise als strahlförmig in seiner Gewalt zu haben, durch zwei

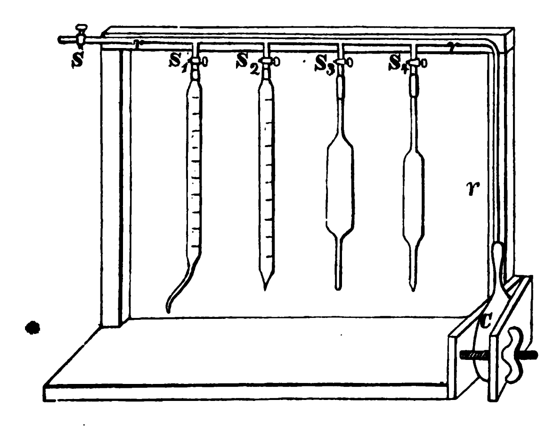


Fig. II.

Schrauben, von denen die eine zarten Gang, die andere die andere ein steiles Gewinde hat, bewegbar gemacht werden. Nichtsdestoweniger aber dürfte wohl eine zu diesen Zwecken eigends angefertigte grosse und starkwandige Kaukschoukkugel am empfehlenswerthesten bleiben. Ich will es versuchen, mit Hülfe vorstehender Fig. II. eine auf vorbeschriebenem Principe beruhende Vorrichtung für grössere Anforderungen zu skizziren, wobei es den Herren Mechanikern, die sich mit Anfertigung solcher Apparate befassen, überlassen bleiben muss, das eine oder andere zu vervollkommnen.

Zur rechten Seite eines Büretten-Statives sei die starkwandige Kautschoukkugel (resp. runde oder viereckige mit Gummiplatte überspannte Trommel) *c* befestigt, mit welcher die aufwärts und dann horizontal laufende Messingröhre *r* so communicirt, dass nur durch diese die Luft der Kugel aus- und eintreten kann. Der obere horizontale Theil der Röhre *r*, welcher an dem Querbalken des Statives befestigt und durch den Hahn *s* verschliessbar ist, besitze in Entfernungen von 3 bis 4 Zoll eine beliebige Anzahl angelötheter, mit Hahn versehener Querröhren s_1, s_2, s_3, s_4 .... an welchen mittelst Kautschouk die Büretten und Pipetten befestigt werden. Mittelst der Hähne s_1, s_2, s_3, s_4 etc. kann man nun die eine oder andere der Büretten oder Pipetten mit der Kugel in Verbindung setzen und damit wie vorbeschrieben verfahren. Der Hahn *s* dient vorzugsweise nur dazu, die Luft in der Kugel mit der äussern Atmosphäre ins Gleichgewicht zu setzen, oder je nach dem vorliegenden Bedürfniss die Büretten oder Pipetten plötzlich, theilweise oder vollständig abfliessen zu lassen.

Im Anschlusse an diese Vorrichtungen, die ich als sehr bequem empfehlen kann, will ich schliesslich noch eines Apparates gedenken, den ich seit längerer Zeit zur Zerlegung der Ammoniakverbindungen Behufs quantitativer Bestimmung des Ammoniaks benutzt habe und als sehr genaue Resultate liefernd ebenfalls empfehle.

Besagter Apparat besteht aus einer Retorte *a* (Fig. III.), in deren Tubulus die unten offene, durch den Stöpsel *m* verschliessbare Röhre des Gefässes *b* luftdicht eingesmir-

gelt ist. Der etwas röhrenförmig ausgezogene Hals der Retorte ist mit Hülfe eines guten Korks in den Kugelap-

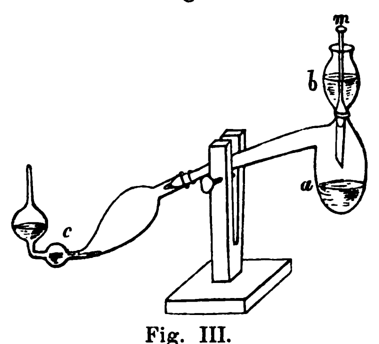


Fig. III.

parat *c* eingepasst, welcher letztere die etwas modificirte Form der bekannten Will'schen Vorrichtung besitzt. Die Handhabung des Apparats ist leicht und selbstverständlich. Die Retorte *a* dient zur Aufnahme der zu analysirenden Ammoniakverbindungen; *b* wird mit einer mässig concentrirten Kalilauge und *c* mit sehr verdünnter Salzsäure, Behufs Gewinnung des Salmiaks, angefüllt. Die durch Lüften des Glasstöpsels *m* zu der Ammoniakverbindung fliessende Kalilauge zersetzt dieselbe und das freiwerdende Ammoniak, welches durch andauerndes vorsichtiges Kochen vollständig ausgetrieben werden muss, tritt mit der Salzsäure in Verbindung. Beim Erwärmen der Retorte entweicht zunächst die Luft des Apparats in Blasen durch *c*, alsdann aber wird das nachfolgende Ammoniakgas in *c* verschluckt, so dass die Flüssigkeit in *c* wenig Schwankungen zeigt. Während des Kochens kann man beliebig aus *b* nach Bedarf Kalilauge oder auch Wasser nachfliessen lassen, ohne dass ein Entweichen von Ammoniakgas zu befürchten ist. Der zu Ende des Versuchs in *c* befindliche Salmiak kann entweder als Platinsalmiak bestimmt werden, oder eine abgemessene Quantität titrirter Schwefelsäure, welche in *c* eingefüllt wurde, wird nach dem Versuche in bekannter Weise mittelst titrirter Natronlauge auf den Gehalt an frei gebliebener Säure untersucht.

XLIV.

Notizen.

1) *Eine fluorescirende Substanz aus der Eschenrinde.*

Wenn nach Fürst Salm-Horstmar (Pogg. Ann. C, pag. 607) die zur Blüthezeit des Baumes abgelöste und an der Luft getrocknete Rinde von *Fraxin. excels.* mit Wasser ausgekocht, das Decoct mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so erhält man aus der Lösung nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und Eindampfung bis zur Syrupsdicke einen Brei von Krystallnadeln, der mit kaltem Wasser und etwas Weingeist rein gewaschen wird.

Die krystallisirte Substanz, welche der Verf. *Fraxin* nennt, ist gelblich-weiss, glänzend, geruchlos, von schwach bitterm und adstringirendem Geschmack und bildet vierseitige, zu büschelförmigen Gruppen vereinigte Prismen. In Wasser von $+14^0$ löst sich das Fraxin nur zu $^1/_{1000}$, in heissem leicht mit gelber Farbe; die Lösung reagirt sauer und zeigt bei starker Verdünnung eine blaue Fluorescenz, welche bei Zusatz von Säuren verschwindet und durch Alkali wieder erscheint. Durch Alkalien, alkalische Erden und kohlensaure Alkalien wird die Lösung lebhaft schwefelgelb, durch Eisenchlorid erst grün gefärbt und dann citronengelb gefällt, ein gleicher Niederschlag entsteht durch ammoniakalische Bleizuckerlösung. Durch Digestion einer Fraxinlösung mit Bleioxyd erhält man anfangs eine gelbe Flüssigkeit, dann krystallinische Körner einer gelben Bleiverbindung.

Lösungen von Bleizucker, Bleiessig, Eisenvitriol, Brechweinstein, Leim und essigsaurem Kupferoxyd fällen die Fraxinlösung nicht, die beiden ersteren färben sie gelb.

In Aether ist das Fraxin unlöslich, in kaltem Weingeist wenig, aber besser als in kaltem Wasser, in warmem Weingeist ziemlich leicht löslich, diese Lösung fluorescirt

ebenfalls und verliert durch Thierkohle ihr sämmtliches Fraxin.

In einer Atmosphäre von Ammoniakgas färben sich die Fraxinkrystalle augenblicklich citronengelb, verlieren aber an der Luft die Farbe grösstentheils wieder. Trocken erhitzt schmelzen sie zu einer durchsichtigen gelben, nicht krystallinisch erstarrenden Masse und geben bei stärkerer Hitze unter theilweiser Verkohlung ein krystallinisches Sublimat, welches leicht in kaltem Wasser löslich ist und fluorescirt.

Durch verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. mit 7 Vol. Wasser) erhält man aus dem Fraxin im Wasserbade bei vorsichtigem Erwärmen ein krystallisirtes Spaltungsprodukt.

In dem vom Bleiniederschlag entfernten Filtrat des wässrigen Auszugs der Eschenrinde findet sich viel Zucker und etwas Mannit, und wenn man die Rinde, welche ein Jahr gelegen hat, mit kaltem Weingeist auszieht, so nimmt dieser eine durch kaltes Wasser fällbare, in Aether und heissem Wasser lösliche Substanz mit rother Fluorescenz auf.

---

2) *Ueber Spiegelmetall.*

Nach Versuchen von J. Otto (Ann. der Chem. und Pharm. CII, pag. 66) giebt das Verhältniss von 31,5 p. C. Zinn und 68,5 p. C. Kupfer ein Spiegelmetall, welches polirt am weissesten ist. Legirungen mit 29,5 p. C. Zinn sind ein wenig gelblich und solche mit 33 p. C. Zinn haben einen Stich ins Bläuliche.

Je grösser der Kupfergehalt, um so leichter laufen die Legirungen an, die mit mehr als 33 p. C. Zinn laufen fast gar nicht mehr an, aber sie sind äusserst spröde und bröcklich.

Das Zusammenschmelzen von Zinn und Kupfer geschieht nach dem Verf. besser, wenn zuerst das Zinn geschmolzen und darnach das Kupfer eingetragen wird, als umgekehrt.

---

3) *Ermittelung der Pikrinsäure im Bier.*

Nach J. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 67) ist das beste Mittel, die Pikrinsäure im Biere zu erkennen, die schon von Vohl vorgeschlagene Färbung weissen Wollengarns, welches man 24 Stunden im Bier liegen lässt und hernach mit Wasser und Spiritus auswäscht. Bei Anwesenheit von $^1/_{400000}$ Pikrinsäure im Bier ist die rein gelbe Färbung des Garns entschieden deutlich. In reinem Wasser zu derselben Verdünnung gelöst färbt die Pikrinsäure die Wolle erst gelb, wenn etwas Schwefelsäure zugesetzt wird; das Bier reagirt aber schon sauer. Reines Bier färbt das Wollengarn bräunlich grau.

Das Vermögen der Gelbfärbung ist so gross, dass ein Liter Wasser, welches $^1/_{100000}$ Pikrinsäure enthält, noch deutlich gelb erscheint, aber der bittere Geschmack macht sich erst bemerklich, wenn die Lösung $^1/_{200000}$ enthält.

Es ist nicht zweckmässig, dass gelb gefärbte Garn in Zinnchlorür und dann in Natronlauge zu legen, um die rothe Färbung der Pikrinsäure zu erzeugen; denn die unbestimmte Farbe, welche das Garn in reinem Bier erhält, wird durch Zinnchlorür gelb.

---

4) *Zur Acetometrie.*

Zufolge der Versuche von Nicholson und Piria (s. dies. Journ. LXVII, pag. 502), welche das gewöhnliche acetometrische Verfahren verwerfen, hat J. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, p. 69) neue Versuche angestellt, um den Fehler zu ermitteln, welcher bei der Acetometrie mittelst kohlensauren Natrons und Ammoniaks zufolge der alkalischen Reaction der neutralen essigsauren Alkalien unvermeidlich ist.

Es fand sich, dass die alkalische Reaction einer Lösung von 27 Grm. krystallisirtem essigsauren Natron, die 10 p. C. Essigsäure enthielt, durch Zusatz von 2 C. C. Essig von 4,5 p.C. Säuregehalt ganz neutral wurde, und dasselbe

geschah in einer gleichen Lösung, die 18,7 p. C. Essigsäure enthielt, durch Zusatz von 2 C. C. Essig von 9 p. C. Säuregehalt. Der Fehler beträgt demnach wenig mehr als 0,1 p. C. und der Verf. ist demnach der Ansicht, dass diese Grösse für das technische Verfahren zu vernachlässigen sei.

---

5) *Darstellung des Wasserglases auf nassem Wege.*

Die Infusorienlager von Oberohe in Hannover bieten ein gutes Material zur leichten und wohlfeilen Darstellung des Wasserglases dar. Man gewinnt dieses nach J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 101) direct durch Auflösen der Erde in kochender Kali- oder Natronlauge. Zuvor ist es nöthig, die kleinen Knöllchen in der Erde durch Absieben zu entfernen und hierauf im Mörser zu zerreiben, sonst lösen sie sich nicht. Auch kann man zur Beseitigung der organischen Bestandtheile die Erde vorher glühen. Es bleiben etwas Thonerde, Eisen, Kalk und Sand ungelöst.

Knetet man concentrirte Lauge mit der Infusorienerde zusammen und lässt einige Zeit in gelinder Wärme stehen, so giebt die Masse bei nachherigem Auskochen dasselbe Resultat, wie die directe Lösung, nämlich eine rothbraune Flüssigkeit, die zu vielen Zwecken sogleich verwendbar ist. Man trägt bei der zuerst erwähnten Lösung der Erde in Lauge die erstere portionsweise ein und wenn in gewisser Zeit flockige Ausscheidung und Verdickung eintritt, verdünnt man und setzt das Eintragen fort. Soll das Präparat rein werden, so erhitzt man die fertige Wasserglaslösung mit Kalkwasser, wodurch ein brauner Niederschlag von Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Alkali und Phosphorsäure abgeschieden zu Kugeln zusammenballt, und die schwach gelbliche Lösung leicht abgegossen werden kann.

Zur Bereitung der Lauge kocht man 74,5 Theile rohe, calcinirte Soda, in ihrem fünffachen Gewicht Wasser gelöst, mit 42,5 Theilen gebranntem und hernach mit Wasser zu

dickem Brei gelöschten Kalk, dampft dann die Lauge auf 1,15 spec. Gewicht ein und trägt 120 Theile Infusorienerde ein. Zur Klärung nimmt man 3 Liter Kalkwasser, nicht Kalkmilch. Die Ausbeute ist 240 — 245 Th. Wasserglasgallerte von der Zusammensetzung:

Wasser	46,5	47,74
Wasserglas	53,5	52,26

und letzteres bestand in 100 Theilen aus:

Kieselsäure	72,9	74,39
Natron	27,1	24,65

Es lieferten 36,3 Unzen Kalilauge von 1,135 spec. Gew. mit 12 Unzen Infusorienerde auf analoge Art behandelt, 23 Unzen Wasserglasgallerte von der Zusammensetzung:

Wasser	41,5
Kaliglas	58,5

und das trockne kieselsaure Kali enthielt im Mittel 66 p. C. Kieselsäure.

---

6) *Neue Darstellungsweise des Anilins.*

Die reducirende Wirkung einer alkalischen Lösung von arseniger Säure auf Metalloxyde (s. dies. Journ. LXXI, p. 123) hat Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, p. 127) auch auf organische Stoffe angewendet und mittelst derselben eine leichte Bereitung des Anilins gefunden. Lässt man zu einer in einer Retorte siedenden Auflösung von starker Natronlauge tropfenweise Nitrobenzol treten, so destillirt Anilin über, welches durch Sättigung mit einer weingeistigen Oxalsäurelösung leicht rein zu erhalten ist.

Das analoge Verhalten anderer Nitroverbindungen soll ebenfalls untersucht werden.

7) *Ueber das Arabin.*

Die Zweifel, die von manchen Seiten gegen die über das Arabin mitgetheilten Versuche (s. dies. Journ. LXII, pag. 193) auftauchten, haben Dr. Neubauer veranlasst, seine Versuche zu wiederholen, und er hat daraus dieselben schon früher angeführten Resultate über bis dahin nicht gekannte Eigenschaften des Gummis gewonnen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 105), welche sich in Folgendem zusammenfassen lassen:

Das reine Arabin, auf die früher angegebene Weise dargestellt, ist eine entschiedene Säure, die aus dem kohlensauren Natron Kohlensäure austreibt und Lakmus stark röthet. Es ist feucht in Wasser leicht löslich, getrocknet nur aufquellend, aber durch Zusatz einer Basis zu einer schleimigen Flüssigkeit wieder löslich.

Die wässrige Lösung des Arabins fällt durch Alkohol nicht, wenn nicht ein Tropfen Salz- oder Salpetersäure oder Salzlösung zugefügt war. Nach wochenlangem Stehen wird die alkoholische Lösung opalisirend.

Mit dem Kali, Kalk und der Talkerde bildet das Arabin Verbindungen, die in Wasser zu einem Schleim sich auflösen, daraus durch Alkohol niederfallen und je nach der Menge Basis neutral, sauer oder alkalisch reagiren.

Das arabische Gummi ist ein saures Salz des Arabins mit Kalk, Magnesia und Kali, welches sich in Wasser stets mit saurer Reaction auflöst.

---

8) *Ueber das Blut der Cephalopoden.*

J. Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 86) erhielt von Prof. H. Müller in Würzburg das eingetrocknete Blut von Sepien und Octopus. Nach den Mittheilungen von Müller war das frische Blut grau ins Bläuliche durchscheinend und setzte beim Stehen Flocken von Blutkörperchen ab, dann wurde es dicker, trüber und bekam

eine Haut; beim Eindunsten krystallisirt es stark, durch Erhitzen und Alkohol gerann es und war in Kali nicht löslich, eben so durch Essigsäure.

Die Eindampfungsrückstände waren bläulich graue, feinrissige, dünne Plättchen, geruchlos und leicht zerreiblich, in Wasser aufquellend und von schwach alkalischer Reaction. Starke Essigsäure verwandelte sie erst in eine Gallert und diese löste sich dann nach längerem Kochen. In Kalilauge quoll die Masse auf, wurde braunroth und löste sich beim Erwärmen grösstentheils unter Ammoniakentwicklung mit gelber Farbe, die Lösung wurde durch Essigsäure weiss, im Ueberschuss der Säure löslich, gefällt.

Das Sepienblut, an der Luft verkohlt, hinterliess einen Rückstand, der an heisses Wasser **15,51** p. C. (von dem bei **120⁰** getrockneten Blut) Salze abgab und diese enthielten kaum eine Spur Kali und Phosphorsäure, sondern fast nur Kochsalz und eine Kleinigkeit Sulphate. Der Rest der verkohlten Masse gab bei völliger Einäscherung **2,3** p. C. vom getrockneten Blut an Asche, die sich in Salzsäure völlig ohne Aufbrausen löste und wesentlich aus den Phosphaten des Kalks und der Magnesia nebst Kupfer bestand.

Ganz ähnliches Ergebniss lieferte die Asche vom Octopusblut.

Es bestand demnach der Rückstand des Bluts, bei **120⁰** getrocknet,

	von Sepien		von Octopus	
aus	17,81 p. C. Asche		17,66 p. C. Asche	
mit	15,51 lösl.	Salzen	15,40 lösl.	Salzen
	2,30 unlösl.		2,26 unlösl.	

und wenn der Blutrückstand mit Wasser auf sein ursprüngliches Volum wieder ergänzt wurde, so findet sich in **100** Gewichtstheilen:

	Sepienblut			Octopusbl.		
Wasser	80			87,4		
Organisches	16,44			10,4		
Unverbrennliches	3,56	lösl.	3,10	2,2	lösl.	1,9
		unlösl.	0,46		unlösl.	0,3
	100			100		

XLV.

Untersuchung des Mineralwassers von Stubitza in Croatien.

Von

Karl Ritter v. Hauer.

(Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie der Wissenschaften. Bd. XXII, S. 307.)

Die heissen Quellen von Stubitza sind bereits seit Jahrhunderten bekannt. Sie entspringen in einem schönen Thale von Nieder-Zagorien im Agramer Comitate, vier Stunden von Agram und drei Stunden von Krapina entfernt. Es entspringen in der Umgegend von Stubitza viele warme Quellen; überall, wo gegraben wird, treten neue Wässer zu Tage, doch sind es nur zwei, welche hier in Betracht kommen, sowohl wegen ihrer hohen Temperatur, als weil sie das für die dortigen Baderäume erforderliche Wasser liefern.

1. Die Stubitzer Mineralquelle.
2. Die Schlammquelle.

Da diese Quellen eine zu hohe Temperatur haben, um unmittelbar benutzt werden zu können, so ist für die Abkühlung des Wassers in besonders hierzu eingerichteten Reservoirs Vorsorge getroffen.

Resultate der qualitativen Untersuchung.

Das Wasser beider Quellen ist klar, farb- und geruchlos. Der Geschmack ist weich, kaum merkbar salzig. Es reagirt weder sauer, noch alkalisch; in sehr eingeengtem Zustande etwas alkalisch.

Die Temperatur beider Quellen ist nach wiederholten Beobachtungen von B a u m b a c h, von dem auch die einzigen bisher bekannten Daten über die chemische Zusammensetzung dieses Wassers herrühren*), am Ursprunge der Quelle 58,7° C.

*) Phys.-chem. Untersuchung der Mineralquellen von Stubitza in Croatien. Agram 1820.

Die Temperatur der Schlammquelle ist etwas niedriger.

Das specifische Gewicht von Nr. 1 wurde:

$$\left.\begin{matrix} 1{,}00040 \\ 1{,}00043 \\ 1{,}00043 \end{matrix}\right\} \text{im Mittel} = 1{,}00042 \text{ bei } 19^0 \text{ C.}$$

gefunden; jenes von Nr. 2.

$$\left.\begin{matrix} 1{,}00046 \\ 1{,}00043 \end{matrix}\right\} \text{im Mittel} = 1{,}00044 \text{ bei } 19^0 \text{ C.}$$

Baumbach giebt nach seinen Beobachtungen das specifische Gewicht höher an, nämlich = 1,00204. Er bestimmte dasselbe durch Abwägen eines Glastropfens in destillirtem und dann im Mineralwasser. Ich bediente mich hierzu eines Piknometers.

Dieser Unterschied in der Angabe des specifischen Gewichtes scheint übrigens nicht in der Verschiedenheit der Methode der Bestimmung, als vielmehr darin zu liegen, dass der Gehalt des Wassers an fixen Bestandtheilen seit der Zeit, in welcher Baumbach seine Untersuchungen ausführte, abgenommen haben dürfte, denn er fand auch einen etwas höheren Gehalt an fixen Bestandtheilen, im Vergleiche mit jenem, welchen ich erhielt.

An aufgelösten Stoffen ergab die qualitative Analyse in beiden Wässern folgende

Säuren:	Basen:	
Chlor,	Kali,	Magnesia,
Schwefelsäure,	Natron,	Eisenoxydul,
Kohlensäure,	Kalk,	Thonerde,
Kieselsäure,		

organische Materie.

Die Menge des Eisenoxyduls ist im Wasser beider Quellen sehr gering. Nur wenn dasselbe stark eingeengt wird, gelingt es durch die empfindlichsten Reagentien die Gegenwart von Eisen nachzuweisen. Die Bezeichnung als Stahlwasser, welche Baumbach für das Mineralwasser von Stubitza wählte, erscheint somit unstatthaft.

Der Gehalt an organischen Substanzen ist ebenfalls sehr gering auch im Wasser der Schlammquelle. Der

Rückstand der beim Verdampfen zur Trockne bleibt, färbt sich beim Glühen kaum merklich braun. Die Kohlensäure beträgt nicht viel mehr als erforderlich ist, um die nicht an Schwefelsäure gebundenen Mengen von Kalk und Magnesia als Bicarbonate in Lösung zu erhalten. Nach der Angabe von Baumbach ist auch im frisch geschöpften Wasser der Gehalt an freier Kohlensäure nicht beträchtlich.

Quantitative Analyse.

Die Bestimmung des *Chlors* geschah durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser.

Die *Schwefelsäure* wurde aus dem mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser durch Chlorbaryum gefällt.

Die Bestimmung der *Kohlensäure* geschah durch Fällung derselben mit Ammoniak und Chlorbaryum. Im erhaltenen Niederschlage wurde die Menge der Kohlensäure mittelst des Apparates von Schaffner bestimmt.

Die *Kieselsäure* wurde abgeschieden durch Verdampfen des Wassers zur Trockne, nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Wiederauflösen in Wasser. Der unlöslich gebliebene Rückstand wurde so lange gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Reaction auf schwefelsauren Kalk gab.

Thonerde und *Eisen* wurden durch Ammoniak aus dem mit etwas Salpetersäure erhitzten Wasser gefällt.

Die Fällung des *Kalkes* geschah durch oxalsaures Ammoniak, jene der *Magnesia* durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Zur Bestimmung der *Alkalien* wurde eine Quantität des Wassers nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft, dann wieder gelöst, Thonerde, Eisen und Kalk mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und geglüht. Die rückständige Masse wurde mit Schwefelsäure befeuchtet, neuerdings geglüht und in Wasser aufgelöst. Die Flüssigkeit wurde mit Barytwasser versetzt und nach Entfernung des Niederschlages

Kohlensäure eingeleitet. Nach der Trennung des kohlensauren Barytes wurde *Kali* mit Platinchlorid gefällt und *Natron* als Chlornatrium gewogen.

Quelle Nr. 1.

Analytische Belege.

1. *Abdampfrückstand.*

Zur Bestimmung der fixen Bestandtheile im Ganzen wurden 3 Liter des Wassers = 3001,26 Gramme eingedampft, schliesslich im Wasserbade zur Trockne gebracht und dann bei 130° C. so lange erhitzt, bis das Gewicht constant blieb. Erhalten wurden 1,2110 Gramme.

2. *Chlor.*

620 Gramme des Wassers gaben 0,0240 Gramme Chlorsilber = 0,0059 Gramme Chlor.

3. *Schwefelsäure.*

420 Gramme des Wassers gaben 0,093 Gramme schwefelsauren Baryt = 0,0319 Gramme Schwefelsäure.

4. *Kohlensäure.*

1 Liter = 1000,42 Gramme des Wassers gaben 0,2325 Gramme Kohlensäure.

5. *Kieselsäure.*

3 Liter = 3001,26 Gramme des Wassers gaben 0,110 Gramme Kieselsäure.

6. *Thonerde und Eisen.*

3 Liter des Wassers gaben 0,009 Gramme Thonerde und Eisenoxyd *).

7. *Kalk.*

3 Liter des Wassers gaben 0,511 Gramme kohlensauren Kalk = 0,2861 Gramme Kalk.

8. *Magnesia.*

3 Liter des Wassers gaben 0,335 Gramme pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1207 Gramme Magnesia.

---

*) Die Menge des Eisenoxyduls in Wasser war zu geringe, um von der Thonerde getrennt werden zu können, daher es als Eisenoxyd mit derselben vereinigt in Rechnung gebracht werden musste.

9. *Kali.*

3 Liter des Wassers gaben 0,221 Gramme Kalium-Platinchlorid = 0,0426 Gramme Kali.

10. *Natron.*

3 Liter des Wassers gaben 0,198 Gramme Chlornatrium = 0,1049 Gramme Natron.

11. *Organische Materie.*

Diese ist, wie erwähnt wurde, nur in Spuren vorhanden und konnte deshalb ihrer Menge nach nicht bestimmt werden.

Der Gehalt dieser Bestandtheile beträgt für 10000 Gewichtstheile des Wassers:

Chlor	0,095
Schwefelsäure	0,759
Kohlensäure	2,324
Kieselsäure	0,366
Kali	0,141
Natron	0,349
Kalk	0,953
Magnesia	0,402
Thonerde, Eisenoxyd	0,029
Organische Materie	Spur
Abdampfrückstand	4,035

12. *Bestimmung der an Schwefelsäure gebundenen Mengen von Kalk und Magnesia.*

3 Liter des Wassers wurden zur Trockne verdampft dann mit Wasser aufgenommen, vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt und dieser so lange gewaschen, als sich davon etwas löste. Die wässerige Lösung gab 0,091 Gramme kohlensauren Kalk = 0,0509 Gramme Kalk und 0,143 Gramme pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0515 Gramme Magnesia.

Dieses beträgt für 10000 Theile des Wassers:

0,169 Kalk
0,171 Magnesia,

welche als schwefelsaure Salze enthalten gewesen sein mussten.

In 10000 Gewichtstheilen des Wassers sind sonach an Salzen folgende Mengen enthalten:

0,061 Na, 0,095 Cl	0,156 Chlornatrium.
0,141 KaO, 0,119 SO_3	0,260 schwefelsaures Kali.
0,044 NaO, 0,057 SO_3	0,101 schwefelsaures Natron.

0,169 CaO 0,241 SO_3	0,410	schwefelsaurer Kalk.
0,171 MgO 0,342 SO_3	0,513	schwefelsaure Magnesia.
0,222 NaO 0,157 CO_2	0,379	kohlensaures Natron.
0,784 CaO 0,616 CO_2	1,400	kohlensaurer Kalk.
0,231 MgO 0,254 CO_2	0,485	kohlensaure Magnesia.
	0.029	Thonerde und Eisenoxyd.
	0,366	Kieselerde.
	4,099	Summe der fixen Bestandtheile.
	4,035	gefunden als Abdampfrückstand.

Die Gesammtmenge der Kohlensäure beträgt 2,324.
Die Kohlensäure der einfach kohlensauren Salze 1,027.
Die Kohlensäure, welche mit Kalk und Magnesia Bicarbonate bildet (halbfreie Kohlensäure), beträgt 0,870.
Mithin erübrigt freie Kohlensäure 0,427.

Das Wasser enthält also:

	In 10,000 Grm.		In 16 Unzen	
Chlornatrium	0,156	Gramme	0,119	Gran
Schwefelsaures Kali	0,260	„	0,199	„
„ Natron	0,101	„	0,077	„
Schwefelsauren Kalk	0,410	„	0,314	„
Schwefelsaure Magnesia	0,513	„	0,394	„
Kohlensaures Natron	0,379	„	0,291	„
Zweifach kohlensauren Kalk	2,016	„	1,548	„
„ kohlensaure Magnesia	0,739	„	0,567	„
Thonerde Eisenoxydul	0,029	„	0,022	„
Kieselerde	0,366	„	0,281	„
Organische Materie	Spur		Spur	
Freie Kohlensäure	0,427	„	0,327	„

Quelle Nr. 2.

Analytische Belege.

1. *Abdampfrückstand.*

1 Liter = 1000,44 Gramme des Wassers hinterliessen 0,368 Gramme Rückstand.

2. *Chlor.*

750 C. C. = 750,33 Gramme des Wassers gaben 0,040 Gramme Chlorsilber = 0,0098 Gramme Chlor.

3. *Schwefelsäure.*

500 C. C. = 500,22 Gramme des Wassers gaben 0,124 Gramme schwefelsauren Baryt = 0,0425 Gramme Schwefelsäure.

4. *Kohlensäure.*

500 C. C. des Wassers gaben 0,1305 Gramme Kohlensäure.

5. *Kieselsäure.*

3 Liter = 3001,32 Gramme des Wassers gaben 0,1080 Gramme Kieselsäure.

6. *Thonerde und Eisen* *).

3 Liter Wasser gaben 0,004 Gramme Thonerde und Eisenoxyd.

7. *Kalk.*

3 Liter des Wassers gaben 0,514 Gramme kohlensauren Kalk = 0,2878 Gramme Kalk.

8. *Magnesia.*

750 C. C. des Wassers gaben 0,094 Gramme pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0338 Gramme Magnesia.

9. *Kali.*

3 Liter des Wassers gaben 0,217 Gramme Kalium Platinchlorid = 0,0419 Gramme Kali.

10. *Natron.*

3 Liter des Wassers gaben 0,205 Gramme Chlornatrium = 0,1068 Gramme Natron.

11. *Organische Substanzen.*

Diese sind nur in Spuren vorhanden.

Der Gehalt dieser Bestandtheile beträgt für 10000 Gewichtstheile des Wassers:

Chlor	0,130
Schwefelsäure	0,849
Kohlensäure	2,608
Kieselsäure	0,359
Kali	0,139
Natron	0,361
Kali	0,958
Magnesia	0,450
Thonerde / Eisenoxyd	0,013
Organische Materie	Spur
Abdampfrückstand	3,678

*) Bezüglich des Eisens gilt das bei der Quelle Nr. 1 Angeführte.

12. *Bestimmung der an Schwefelsäure gebundenen Mengen von Kalk und Magnesia.*

1 Liter des Wassers wurde zur Trockne verdampft und dann in Wasser gelöst. Die Lösung gab 0,026 Gramme kohlensauren Kalk = 0,0145 Gramme Kalk und 0,041 Gramme pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0147 Gramme Magnesia.

Dies beträgt für 10000 Theile des Wassers 0,144 Kalk und 0,146 Magnesia, welche als schwefelsaure Salze im Wasser enthalten waren.

In 10000 Gewichtstheilen des Wassers sind sonach folgende Salze enthalten:

Bestandtheile		
0,084 Na 0,130 Cl	0,214	Chlornatrium.
0,139 KaO 0,117 SO_3	0,256	schwefelsaures Kali.
0,182 NaO 0,235 SO_3	0,417	schwefelsaurer Kalk.
0,146 MgO 0,205 SO_3	0,438	schwefelsaure Magnesia.
0,066 NaO 0,046 CO_2	0,112	kohlensaures Natron.
0,814 CaO 0,639 CO_2	1,453	kohlensaurer Kalk.
0,304 MgO 0,334 CO_2	0,638	kohlensaure Magnesia.
	0,013	Thonerde und Eisenoxyd.
	0,359	Kieselerde.
	4,249	Summe der fixen Bestandtheile.
	4,678	gefunden als Abdampfrückstand.

Die Gesammtmenge der Kohlensäure beträgt 2,608.
Die Kohlensäure der einfach kohlensauren Salze 1,019.
Die Kohlensäure, welche mit Kalk und Magnesia Bicarbonate bildet (halbfreie Kohlensäure), beträgt 0,973.
Mithin erübrigt freie Kohlensäure 0,616

Das Wasser enthält also:

	In 1000 Grm.		In 16 Unzen	
Chlornatrium	0,214	Gramme	0,163	Gran
Schwefelsaures Kali	0,256	„	0,196	„
„ Natron	0,417	„	0,320	„
Schwefelsauren Kalk	0,349	„	0,268	„
Schwefelsaure Magnesia	0,438	„	0,336	„
Kohlensaures Natron	0,112	„	0,086	„
Zweifach kohlensauren Kalk	2,092	„	1,606	„
„ kohlensaure Magnesia	0.972	„	0,746	„

	In 1000 Grm.	In 16 Unzen
Thonerde, Eisenoxyd	0,013 Gramme	0,009 Gran
Kieselsäure	0,359 „	0,275 „
Organische Materie	Spur	Spur
Freie Kohlensäure	0,616 „	0,473 „

Aus der Analyse dieser beiden Wasser ergiebt sich, dass ihre Zusammensetzung eine sehr ähniche ist. Schon Baumbach, der mehrere Quellen aus der Umgegend von Stubitza geprüft hat, beobachtete, dass die Zusammensetzung der einzelnen Wässer wenig von einander verschieden war, daher sie wohl alle einem und demselben grösseren Reservoir entstammen.

Nach der von ihm veröffentlichten Analyse enthält das Stubitzer Mineralwasser in 1000 Kubikzoll folgende Bestandtheile:

Chlorcalcium	9,83 Gran
Schwefelsaure Magnesia	18,63 „
Schwefelsaures Natron	26,10 „
Schwefelsauren Kalk	12,13 „
Kohlensaure Magnesia	28,00 „
Kohlensauren Kalk	32,30 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,70 „
Kieselsäure	1,41 „
Thonerde	2,02 „
	131,03 Gran.
Freie Kohlensäure	20 C. Z.

Dies beträgt für 10000 Gramme des Wassers nach dem von ihm gefundenen specifischen Gewichte von 1,00204:

Chlorcalcium	0,391 Gramme
Schwefelsaure Magnesia	0,661 „
Schwefelsaures Natron	1,038 „
Schwefelsauren Kalk	0,482 „
Kohlensaure Magnesia	1,114 „
Kohlensauren Kalk	1,278 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,028 „
Kieselsäure	0,055 „
Thonerde	0,080 „
	5,127 Gramme.

Die Methode indess, welche Baumbach bei der Analyse angewendet hat, gestattet keine Beurtheilung des wirklichen Gehaltes des Wassers, so wie keinen genauen Vergleich mit den obigen Analysen, da sie ihn mehr oder minder zu unsicheren Resultaten führen musste.

Der Schlamm der sogenannten Schlammquelle hat keine besonders bemerkenswerthen Eigenschaften. Er be-

steht zumeist aus mineralischen Bestandtheilen, darunter viele Glimmerblättchen. An organischen Stoffen fand ich 5,72 p. C. darin.

XLVI.
Ueber das Tellur und einige seiner Verbindungen.

Von

Alphons Oppenheim.

(Im Auszuge aus dessen Inauguraldissertation. Göttingen, 1857.)

Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des Tellur ist zu verweisen auf Bender's*) Versuche über die Gewinnung des Tellurs aus den siebenbürgischen Golderzen und Löwe's**) Versuche, um das Tellur im Grossen zu gewinnen. Löwe's Versuche sind im Auftrage des österreichischen Ministeriums ausgeführt, welches durch die Academie, auf eine Anregung von Herrn Obermedicinalrath Wöhler, für die Tellurgewinnung interessirt war. Zu den Fundorten in Siebenbürgen und Ungarn und S. José in Brasilien ist seitdem noch Fluvannacounty in Virginien und Cumberland hinzugekommen (Rammelsberg Supplemente zum Handwörterbuch über den chemischen Theil der Mineralogie und Jahresbericht für Physik und Chemie Jahrg. 1855.)

Die Methode von Herrn Director Löwe, dessen gütiger Vermittelung ich mein Untersuchungsmaterial verdanke, ist jetzt in Ausführung getreten, zum Vortheil der Chemiker, denen nur die geringen Darstellungskosten an-

---

*) Inauguraldissertation Göttingen 1852.

**) Dies. Journ. LX, 163.

gerechnet werden. Dieselbe besteht vorzüglich in der Behandlung des Blättererzes von Zalathna mit Schwefelsäure und Hinzufügung von Salzsäure, um ausser dem Golde auch das Silber zurückzuhalten, worauf das Tellur durch Zink ausgefällt wird. Der Plan, zum Fällen die schweflige Säure zu verwenden, welche bei der Auflösung frei wird, scheint bei der von mir verwendeten Portion noch nicht zur Ausführung gekommen zu sein. Dieselbe enthält als Beimengungen hauptsächlich Blei, ferner Silber, und in kleinen Mengen noch Eisen, Kupfer, Gold, Schwefel und Selen.

Zur Darstellung der Säuren des Tellurs wandte ich das pulverförmige unreine Material an. Zu den übrigen Versuchen destillirte ich dasselbe ohne Anwendung eines Wasserstoffstroms aus einer Porcellanretorte, deren Hals es grösstentheils ausfüllte. Bevor das Rohtellur in die Retorte gebracht wurde, ward es in Proberöhrchen und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in compacte Massen geschmolzen. Von 35,5 Gr. Rohtellur destillirten 31 Gr. über, also 87 p. C. Der Rückstand bestand aus Tellurmetallen und Bleioxyd.

---

1. *Ueber einige physikalische Eigenschaften des Tellurs.*

Regnault ist durch die allgemeine Industrieausstellung in Paris in den Besitz seltener Metalle gekommen, die früher seinen Untersuchungen über specifische Wärme nicht zugänglich waren. Unter diesen hat er für Tellur die specifische Wärme folgendermaassen festgestellt: 1) für Wiener Rohtellur = 0,05165; 2) für destillirtes reines Tellur = 0,04737. Das Produkt hieraus in das Atomgewicht 806,5 ist = 38,20. Es liegt also innerhalb der Grenzen 36 bis 41, zwischen denen dies Produkt für starre einfache Körper aus Gründen molecularer Veränderungen schwankt und bestätigt dadurch die Festsetzung des Atomgewichts. (*Ann. d. Ch. et d. Ph. Série III. T. XLVI; Ann. Ph. Ch. Bd.* 98.)

Im Jahresbericht von 1852 ist eine Notiz von Zantedeschi aus dem *Giornale fisico-chimico italiano* abgedruckt,

wonach das Tellur zu den *diamagnetischen* Körpern gehört*). Um hierüber eine Beobachtung zu machen, hing ich ein Tellurstäbchen zwischen den ungleichnamigen Polen zweier Electromagnete auf, die von dem nämlichen Strom umkreist wurden. Sobald das Stäbchen mit den Elektromagneten in eine Richtung kam, ward es sehr lebhaft abgestossen, fast so stark wie ein gleich langes Wismuthstäbchen. Um den Diamagnetismus des Tellur mit dem einiger anderer Körper zu vergleichen, formte ich gleich lange Cylinderchen von Tellur, Wismuth, Antimon und Schwefel, die drei ersten durch Schmelzen in Glasröhrchen, das letzte durch Schleifen aus einem Stück Stangenschwefel. Indem ich nun diese Stäbchen wie vorhin zwischen den Elektromagneten aufhing, geriethen sie in Schwingungen und bei übrigens gleichen Verhältnissen ist der specifische Diamagnetismus dem Quadrate der Schwingungszeiten umgekehrt proportional. Ich machte deshalb für jede Substanz eine Reihe von Schwingungsbeobachtungen, indem ich nach je 6 Schwingungen die Kette öffnete und erst nachdem sich das Stäbchen beruhigt hatte, wieder schloss. Aus diesen 6 Schwingungszeiten zog ich das Mittel und aus allen so erhaltenen Mitteln für jede Substanz ein Totalmittel. Hieraus berechnet sich für jedes Stäbchen eine Zahl μ, die seinem Diamagnetismus entspricht nach der Formel $\mu = \frac{K}{t_2 tg_2 v}$, worin K das Trägheitsmoment des Cylinders**), t das Mittel aus den Schwingungszeiten und v den Ablenkungswinkel der Tangentenboussole bezeichnet. Die so gewonnenen Zahlen wurden durch das Volum des betreffenden Cylinders dividirt. Unter der Voraussetzung die Neumann und Poisson ihren Formeln zu Grunde legen, dass die magnetischen Kräfte nahezu dem Volum der magnetisirten Stäbe proportional sind, ergiebt sich so

*) Eine übereinstimmende Beobachtung von Poggendorff findet s. Ann. Ph. Ch. Bd. 73 pag. 619 Anmerkung.

**) $K = \frac{G}{12}(l_2 + 3r_2)$, wenn G das Gewicht des Stäbchens, l seine Länge und r seinen Radius bezeichnet.

für jedes Stäbchen eine Zahl μ_0, die den Diamagnetismus in einem Kubikmillimeter der betreffenden Substanz, d. h. ihren specifischen Diamagnetismus angiebt. Die Länge meiner Stäbchen war für alle gleich = 34,5 Mm., der Abstand der Eisenkerne = 36 Mm., die Länge des Aufhängefadens (eines Coconfadens von mittlerer Dicke) 184 Mm. v ist das Mittel aus den Ablenkungen der Tangentenboussole am Anfang und am Ende der Beobachtungszeit. Die Beobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, dass von der Mitte des Abstandes der Eisenkerne, welche durch einen Maasstab marquirt war, die Schwingungsbeobachtungen begonnen wurden. Mit Hülfe einer Schlaguhr wurde die Zeit t bestimmt, welche zwischen der ersten Abweichung des Stabendes von der Mittelstellung und einer zweiten Rückkehr in dieselbe, also für eine Doppelschwingung verlief.

So ergab sich μ_0 für

Wismuth = 1,6053
Antimon = 1,3600
Tellur = 0,5225
Schwefel = 0,2744

Diese Werthe sind wohl geeignet, das Verhältniss der diamagnetischen Kräfte in den gewählten Substanzen zu veranschaulichen. Auf physikalische Genauigkeit dagegen haben sie aus einem inneren Grunde keinen Anspruch. Denn die Schwingungsbögen nehmen während einer Beobachtungsreihe ab. Die Pole des Stäbchens kommen also den Polen der Elektromagnete weniger nahe und die abstossende Kraft derselben auf das schwingende Stäbchen verringert sich allmählich. Darum nehmen mit Abnahme der Bögen die Schwingungszeiten immer zu und nicht auf gleiche Weise für alle angewandten Stäbchen. Mit andern Worten, $\mu \, tg_2 v$ oder das Produkt des Magnetismus des Stäbchens in das der Eisenkerne ist nicht constant, sondern es variirt mit der Stellung des Stäbchens zu den Eisenkernen, und dadurch bedarf die angewandte Formel einer Correction, die nicht leicht angebracht werden kann, da die Grösse des Schwingungsbogens in jedem Moment nicht *a priori* bekannt ist. So erklärt sich, dass wenn ich

nur die letzten drei Schwingungen jeder Beobachtungsreihe in Rechnung zog, die Werthe sich folgendermaassen gestalteten.

μ_0 wurde für

Wismuth $= 1,3915$
Antimon $= 0,9937$
Tellur $= 0,6099$
Schwefel $= 0,2350$

Obgleich die Zahlen den oben angeführten nicht proportional sein können, ergiebt sich doch dasselbe Gesetz aus ihnen, dass nämlich das Antimon in diamagnetischer Beziehung dem Wismuth am nächsten steht, darauf das Tellur folgt und endlich der Schwefel einen viel geringeren Grad von Diamagnetismus zeigt.

Statt die gefundenen Zahlen auf gleiche Volume zu reduciren, können wir sie auch auf gleiche Massen beziehen. Indem wir die auf der vorhergehenden Seite oben angeführten Werthe durch die zugehörigen specifischen Gewichte (wie sie die neueste Auflage von Wöhlers Grundriss angiebt) dividiren und mit 10 multipliciren, erhalten wir folgende Werthe. M_0 wird für

Antimon 2,2668
Wismuth 1,6382
Schwefel 1,3420
Tellur 0,8349

Das angewandte Tellur enthielt eine geringe Beimischung von Selen, die aber ohne Einfluss auf die Erscheinung ist. Um dies zu entscheiden, hing ich ein cylindrisches Stückchen Selen zwischen den Elektromagneten auf und schloss die Kette. Die hierdurch dem Selen mitgetheilte Bewegung war so sehr gering, dass sich nicht entscheiden liess, ob sie einer Anziehung oder Abstossung entspreche. Dies entspricht den frühern Beobachtungen. Denn Zantedeschi führt das Selen als magnetisch auf, während Poggendorff es als diamagnetisch bezeichnet.

Aus demselben Grunde ist die geringe Beimischung, welche der Schwefel an Arsen enthält, ausser Acht zu lassen.

In elektrischer Beziehung wird das Tellur als Halbleiter

angeführt. Ein Tellurstäbchen von 34,5 Mm. Länge und 5 Mm. Durchmesser war an beiden Enden in kleine mit Quecksilber gefüllte Kupferhülsen gesteckt und diese in den Draht eingeschaltet, welche die Kette mit der Tangentenboussole verband. Ein Strom von sechs Bunsenschen Bechern brachte vor Einschaltung des Stäbchens eine Ablenkung der Nadel um 56°, nach der Einschaltung eine Ablenkung um 2°,5 hervor, wobei das Stäbchen sich stark erwärmte. Die Leitungsfähigkeit erweist sich hierdurch so klein, dass eine genauere Bestimmung nicht von Interesse erscheint.

Ein Tellurstäbchen mit Wolle gerieben und einem mit Harzelektricität geladenen Goldblattelektrometer genähert, bewirkt eine sehr geringe Annäherung der Goldblättchen, übereinstimmend mit den früheren Untersuchungen von Delarive (*Bibl. univ.* 59 Pogg. 37). Durch Reiben mit Seide ward keine sichtbare Wirkung erreicht.

2. *Säuren des Tellurs.*

1. *Tellurige Säure* durch Oxydation von Tellur mit Salpetersäure erhielt ich am besten krystallinisch, wenn ich der einwirkenden Säure gegen Ende der Operation etwas Alkohol zufügte. Mitscherlich (Lehrbuch Bd. 2) giebt ihre Form als Octaëder an. Berzelius Methode, grössere Krystalle durch Zersetzung von Zweifachchlortellur mit wenig Wasser zu erhalten, wandte ich vergeblich an.

2. *Tellursäure* stellte ich zuerst auf dem von Berzelius angewandten Wege dar. Tellurige Säure ward mit dem doppelten Aequivalente Kalihydrat zusammengeschmolzen und in die Lösung so lange Chlorgas eingeleitet, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst war. Nun ward mit Chlorbaryum gefällt und der tellursaure Baryt durch Schwefelsäure zersetzt. Diese Operation hat den Nachtheil, dass sich tellurigsaures Kali schwer in Wasser löst und der durch Chlorgas hervorgebrachte Niederschlag in verdünnten Lösungen schwer wieder verschwindet, so dass das Einleiten mehrmals unterbrochen

werden musste, um der Lösung durch Verdampfen die richtige Concentration zu geben.

Rascher gelangte ich zu einer guten Ausbeute, wenn ich tellurige Säure mit einem Aequivalent chlorsaurem Kali und einem Aequivalent Kalihydrat zusammenschmolz und die Lösung wie vorher mit Chlorbaryum fällte. Durch zweimaliges Umkrystallisiren ward die Tellursäure frei von Schwefelsäure erhalten. Der Rest der in Schwefelsäure gelösten Tellursäure ward durch Alkohol ausgefällt. Bei raschem Eindampfen erstarrt die Tellursäure als glasige Masse; bei langsamem Verdunsten scheidet sie sich in schönen Krystallen aus, die auf ein Aequivalent der Säure 3 Aequivalente Wasser enthalten. Sie gehören dem monoclinen System an, bilden meistens Zwillinge und sind dem Gyps scheinbar isomorph. Da sie in Wasser leicht löslich sind, wurden die Flächen auch bei vorsichtigem Manipuliren zu matt, um eine Messung der Krystalle zuzulassen.

Um das specifische Gewicht des Tellursäurehydrats zu ermitteln, wog ich sie in der Mutterlauge. Das specifische Gewicht der letzteren ergab sich aus übereinstimmenden Wägungen $= 1{,}3427$, das der Krystalle aus zwei Bestimmungen, die um 0,016 von einander abweichen, im Mittel $= 2{,}340$. Die Temperatur schwankte während der Wägungen um 3° C.

Das Atomgewicht des Tellursäurehydrats $= 115{,}5$ ($H = 1$) ergiebt sich ihr Atomvolum $= \frac{115{,}5}{2{,}340} = 49{,}359$, eine Zahl, die weder mit dem Atomvolum der dreifach gewässerten Schwefelsäure $= \frac{57}{1{,}632} = 34{,}926$, noch etwas mit dem des Gypses $= \frac{76}{2{,}322} = 32{,}730$ in einer näheren Beziehung steht.

Nachdem Lamy in den *Comptes rendues T. XLIII* auf das merkwürdige Verhalten des Kaliums und Natriums in Betreff ihres Magnetismus aufmerksam gemacht hatte, indem dieselben schwach magnetisch sind, während Kalihydrat

stark diamagnetisch ist*), hielt ich es für nöthig, auch die Krystalle der Tellursäure auf ihren Magnetismus zu prüfen. Dieselben wurden von den Polen der Elektromagneten stark abgestossen.

---

3. *Salze der tellurigen und der Tellursäure.*

1. *Tellurigsaures Cadmiumoxyd* ward durch Zersetzung von neutralem salpetersauren Cadmiumoxyd mit neutralem tellurigsauren Natron erhalten, als ein gelatinöser weisser Niederschlag, der lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, darin mit röthlichem Licht durchscheint und beim Auswaschen, wie Thonerde, leicht organische Stoffe zurückhält. Getrocknet bildet er eine bröckliche Masse mit wachsglänzendem muschligen Bruch. In Salpetersäure ist er farblos, in Salzsäure, wie alle tellurigen Salze, mit gelber Farbe löslich. Durch Ammoniak und Kali wird aus beiden Lösungen Cadmiumoxyd, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (in der Kälte) ein braunrother Niederschlag von Schwefelcadmium-Schwefeltellur gefällt.

2. *Tellursaures Cadmiumoxyd*, durch Zerlegung neutraler Lösungen von salpetersaurem Cadmiumoxyd und tellursaurem Kali erhalten, ist ein amorphes weisses Pulver, das in Salzsäure farblos löslich ist und sich gegen Fällungsmittel eben so verhält, wie das tellurigsaure Salz.

3. Eine eigenthümliche Art von *Doppelsalzen* bildet sich durch Zufügung von freier Tellursäure zu den Nitraten einiger schwerer Metalle. Als ich nämlich auf die Unlöslichkeit der tellursauren Salze vertrauend, das Silbersalz durch Zufügung von freier Tellursäure zu salpetersaurem Silberoxyd zu bilden versuchte, entstand sofort ein krystallinischer Niederschlag, der sich von allen durch Berzelius beschriebenen tellursauren Silbersalzen durch seine Farblosigkeit auszeichnet. An der Luft färbt er sich schwach gelb. Mit Ammoniak übergossen wird er braun, indem er

---

*) In demselben Verhältniss steht das Aluminium zum C[illegible]minium, Poggendorff und Riess, Ann. Ph. Ch. 73.

in das dreifach basische tellursaure Silbersalz überzugehen scheint. Salzsäure zersetzt ihn unter Bildung von Chlorsilber. Vor dem Löthrohr auf Kohle wird unter dem Geruch des selenhaltigen Tellurs Silber reducirt, während sich die Anwesenheit der Salpetersäure durch die Verpuffung anzeigt, mit der ihre Salze verbrennen. Dieselbe verrieth sich auch durch die Unmöglichkeit, aus der durch Salzsäure zersetzten Flüssigkeit Tellur durch schweflige Säure zu fällen.

Aehnliche Niederschläge bildeten sich in den concentrirten Lösungen der Nitrate von Quecksilberoxydul und von Bleioxyd. Der letztere ist pulverig und weiss, der erstere käsig, anfangs weiss, färbt sich aber an der Luft schwach gelb.

Das zur Analyse gewählte Silbersalz ist bisher nicht rein genug erhalten worden, um sichere Resultate zu geben.

---

4. *Verhalten der Tellursäure gegen organische Basen.*

1. Wässrige Lösungen der Alkaloïde Morphin, Cinchonin und Chinin geben mit wässriger Tellursäure weisse voluminöse Niederschläge, die beim Verbrennen keine tellurige Säure geben.

2. Alkoholische Lösungen derselben zu wässriger Tellursäure gefügt, fällen die Tellursäure und aus der Lösung krystallisiren die Alkaloïde beim Eindampfen wieder aus.

3. Wenn man schwefelsaures Cinchonin zu tellursaurem Kali fügt, so krystallisirt beim Verdampfen Cinchoninhydrat aus und die Lösung enthält schwefelsaures Kali neben freier Tellursäure.

---

5. *Versuche zur Alaunbildung.*

Tellursaure Thonerde und tellursaures Chromoxyd sind in tellursaurem Kali unlöslich. Es musste deshalb versucht werden, Alaune zu bilden, in denen Tellursäure neben Schwefelsäure auftritt. Hierbei zeigen sich folgende Erscheinungen.

1. Tellursaure Thonerde und tellursaures Chromoxyd lösen sich nicht in schwefelsaurem Kali.

2. Tellursaures Kali bringt in einer Lösung von Thonerde- wie von Chrom-Alaun einen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss der Alaunlösung löslich ist, beim Erwärmen aber wieder ausfällt. Während des Erwärmens der Lösung auf 0° erstarrt die ganze Masse, ohne Krystalle abzusetzen. Bei allmählichem Verdunsten der concentrirten Lösung über Schwefelsäure krystallisirt Alaun aus, der kein Tellur enthält, während die Mutterlauge syrupartig eintrocknet.

3. Tellursaures Kali zu schwefelsaurer Thonerde gefügt, bringt einen im Ueberschuss der letzteren löslichen Niederschlag hervor, der beim Erwärmen ausfällt. Aus concentrirten Lösungen krystallisirt über Schwefelsäure cubischer Alaun aus. Auch hier bleibt die Tellursäure in der syrupartigen Mutterlauge.

Demnach scheint zur Bildung tellursaurer Doppelsalze, welche den Alaunen entsprechen, kein Weg offen zu stehen.

---

6. *Versuche zur Aetherbildung.*

Tellursäure ist in absolutem Alkohol völlig unlöslich, und wirkt auch beim Erhitzen nicht auf ihn ein.

1. Ich fügte deshalb schwefelweinsauren Kalk zu einer Lösung von tellursaurem Kali und unterwarf sie der Destillation. Aber in dem wässrigen Destillat war keine Tellurverbindung enthalten. Der Rückstand enthielt tellursauren Kalk und schwefelsaures Kali. Das Verfahren ward darauf mit völlig getrockneten Salzen ohne einen günstigeren Erfolg wiederholt.

2. Ich schloss darauf Jodäthyl mit einem Ueberschuss von drittel-tellursaurem Silberoxyd in ein Glasrohr ein und erhitzte dasselbe längere Zeit im Wasserbade. Die vorher dunkelbraune Masse war darauf gelb geworden und beim Oeffnen zeigte sich statt des Geruchs nach Jodäthyl der nach reinem Aether. Im wässrigen Auszug war Tellursäure nachzuweisen, während das gebildete Jodsilber von

dem angewandten Silbersalze eingeschlossen hatte. Der Erfolg entsprach also dem Resultat, das Herr Dr. Gössmann bei der analogen Behandlung der Wolframsäure erhalten hat*).

3. Die einzige in Alkohol lösliche Tellurverbindung ist Tellur-Jodid (TeJ_2) und darum wählte ich diese, um die Bildung von Tellurigsäureäther zu versuchen; ob nämlich nach Analogie der Bildung von Kieselsäureäther durch Chlorkiesel auch hier die Zersetzung nach der Gleichung:

$$TeJ_2 + 2C_4H_5O_2 = 2JH + (C_4H_5O)_2TeO_2$$

vor sich gehen werde. Aber die Einwirkung war eine andere. Als Destillat erhielt ich durch Jod gefärbten Alkohol mit einem unangenehmen Beigeruch. Der Rückstand bestand aus Tellur und telluriger Säure. Dasselbe Resultat ergab sich, als Tellurjodid mit absolutem Alkohol vor der Destillation in eine Glasröhre eingeschlossen und längere Zeit im Wasserbade erhitzt wurde.

4. Tellurige Säure ward mit Alkohol übergossen und durch Einleiten von Salzsäuregas gelöst; die Flüssigkeit darauf, nachdem sie eine Nacht hindurch gestanden, destillirt. Aber auch hier bestand das Destillat aus den gewöhnlichen Zersetzungsprodukten des Alkohols und tellurige Säure blieb im Rückstand.

---

7. *Tellurmetalle.*

Verbindungen des Tellurs mit Metallen sind von Berzelius theilweise durch Zusammenschmelzen in bestimmten Proportionen, theilweise durch Tellurwasserstoff, einige ohne dass sie sich als bestimmte Verbindungen charakterisiren, erhalten worden. Ich wählte darum die oben beschriebenen Salze des Cadmiums zur Reduction durch Wasserstoff. Dieselbe gelingt schon bei mässiger Erwärmung im Kugelrohr und man erhält so ein schwarzes Pulver von *Tellurcadmium* (CdTe), das bei stärkerem Erhitzen

*) Ann. d. Chem. u. Ph. Band CI. Heft 1. Vergl. auch Nason: *On the formation of Ether.* Inauguraldissertation. Göttingen 1857.

einen Theil seines Tellurgehalts abgiebt und noch mehr erhitzt zu einer porösen graumetallischen Masse ohne Krystallisationsflächen zusammenschmilzt. Es löst sich in Salpetersäure.

Tellurigsaures Natron geht, im amorphen Zustand er wärmt und dem Wasserstoffstrom ausgesetzt, mit grosser Leichtigkeit in *Tellurnatrium* über. Für Krystalle ist eine höhere Temperatur nöthig.

Um die Bildung von *Doppeltelluriden* zu versuchen, konnte ich also zwei Wege anwenden. Es handelte sich um ein Salz, das dem Schlippe'schen Salz entspreche, also auf 1 Aequivalent Antimon 3 Aequivalente Natrium und 8 Aequivalente Tellur enthalte. Ich mengte zuerst die entsprechenden Verhältnisse von kohlensaurem Natron, Kohle, Antimon und Tellur im Porcellantiegel, den ich in einem hessischen Tiegel starker Hitze aussetzte. Die Masse war geschmolzen und schwarz, gab aber beim Ausziehen mit Wasser nur etwas überschüssiges kohlensaures und kieselsaures Natron und etwas Tellurnatrium ab. Darauf brachte ich zusammengehörige Mengen von tellurigsaurem Natron, Tellur und Antimon in einer Kugelröhre zum Schmelzen, während Wasserstoff darüber strich. Von dem schwarzen Produkt löste Wasser nur Tellurnatrium auf.

Aehnliche Versuche wurden mit Arsen, kohlensaurem Natron, Kohle und Tellur angestellt. Aber auch hier ging kein Arsen in die wässrige Lösung über.

---

8. *Tellur mit Antimon, Arsen und Phosphor.*

Tellur wurde mit Antimon in zwei Verhältnissen im Wasserstoffstrom zusammengeschmolzen:

1. $SbTe_2$, homogene, spröde, mit deutlichen Flächendurchgängen versehene Masse von heller Stahlfarbe und Metallglanz.
2. $SbTe_3$, homogene Masse mit ausgezeichneten Spaltungsflächen, in dünneren Blättern geschmeidig, in entgegengesetzter Richtung spröde, von starkem

Metallglanz und einer Farbe zwischen hellem Stahlgrau und Zinnweiss.

Eben so wurde vom Arsen erhalten:

1. $AsTe_2$, homogene spröde Masse von undeutlich krystallinischem Gefüge, Metallglanz und fast weiser Farbe.
2. $AsTe_3$, vor dem vorigen durch ein deutliches nadelförmig krystallinisches Gefüge ausgezeichnet. In einem während des Schmelzens entstandenen Blasenraum waren isolirte Prismen auskrystallisirt.

Die 4 genannten Verbindungen sind in Salpetersäure und Königswasser löslich. Aus salzsaurer Lösung fällt schweflige Säure alles Tellur aus.

Beim Erhitzen von gepulvertem Tellur mit Phosphor in engen Röhren treten keine Erscheinungen auf, wie sie das Entstehen der meisten Phosphorverbindungen begleiten. Ein Theil des Phosphors verbrennt im obern Theil der Röhre; ein anderer schmilzt mit Tellur zu einer festen schwarzen amorphen Masse zusammen, die an der Luft auch bei einem grossen Ueberschuss von Tellur noch Nebel von phosphoriger Säure entwickelt.

---

9. *Tellur mit Schwefel.*

Vom Schwefel sind zwei Verbindungen mit Tellur bekannt, die dessen Sauerstoffverbindungen entsprechen.

Auch sind krystallinische Doppelverbindungen von Zweifachschwefeltellur mit Schwefelalkalien dargestellt. Berzelius erhielt sie durch Zersetzung der entsprechenden tellurigsauren Salze mit Schwefelwasserstoff, wobei ein Theil des Tellurs als Zweifachschwefeltellur ausgeschieden wurde, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel $3RS + TeS_2$ in Lösung gingen. Das Kaliumsalz konnte nur bei 40^0 durch allmähliches Verdunsten, das Ammoniumsalz nur im luftleeren Raum, das Natriumsalz überhaupt nicht krystallinisch erhalten werden. Berzelius flicht der Beschreibung dieser Salze die Bemerkung ein: „Tellur und Antimon haben die Eigenschaft gemein, dass

sie auf nassem Wege keine neutralen Schwefelsalze hervorbringen können.,'

Diese Eigenschaft trat wieder hervor, als ich tellursaures Natron und tellursaures Kali mit Schwefelwasserstoff zersetzte, um *Dreifachschwefeltellursalze* zu erhalten. Es entstand ein schwarzer Niederschlag von Dreifachschwefeltellur, der durch Zusatz von Natronlauge und neues Einleiten von Schwefelwasserstoff leicht gelöst ward. Bei der Zersetzung des Kalisalzes dagegen löste sich der einmal gebildete Niederschlag nicht wieder auf. Die Lösungen beider Salze lassen sich durch Kochen ohne Zersetzung concentriren und haben dann die Farbe des zweifach chromsauren Kalis. An der Luft zersetzen sich die Lösungen allmählich. Das Natriumsalz ist so krystallisationsfähig, dass es aus der fast zur Trockne verdampften Lösung in einem schönen Gefüge von schwefelgelben Krystallnadeln anschiesst. Das Kaliumsalz bildet eine undeutlicher körnig krystallinische Masse von hellerer Farbe.

Zur Analyse nahm ich das letztere, weil es in grösserer Menge erhalten war.

Zu dem Zweck wurde das Salz mit Alkohol abgespült, worin es weniger löslich ist als das anhängende Schwefelkalium und durch Erhitzen im Luftbade über 100°, die es ohne Zersetzung und unter vorübergehender dunklerer Färbung erträgt, getrocknet. Dann ward es mit Salzsäure zersetzt, das ausfallende Dreifachschwefeltellur auf gewogenem Filtrum gewogen und das Chlorkalium als solches bestimmt. Da aber das Resultat eine Beimengung von überschüssigem Schwefelkalium sehr wahrscheinlich macht, ist es nöthig, das Natriumsalz zur Controle zu benutzen.

---

10. *Tellur und Cyankalium. Trennung von Selen und Tellur.*

Auf ähnlichem Wege wie Rhodankalium lässt sich nach Versuchen von Berzelius, die ich wiederholte, eine Tellurverbindung nicht bilden. Ich versuchte deshalb Tel-

lurkalium im *status nascens* mit Cyangas zu verbinden: indem ich Tellur im Ueberschuss mit Weinsteinkohle gut getrocknet und gemischt in ein böhmisches Glasrohr brachte und im Liebig'schen Ofen unter Wasserstoffüberleitung zu glühen anfing. Nach einiger Zeit führte ich dann, ohne die Wasserstoffentwicklung zu unterbrechen, einen Strom von Cyangas über die schmelzende Masse.

Das erkaltete Produkt wurde mit Alkohol ausgezogen. Die erhaltene Lösung gab die Reaction des Rhodankaliums, liess aber beim Zusatz von Salpetersäure nicht gelbes Persulfocyan, sondern eine kleine Menge eines rothen schwammigen Körpers fallen, der beim Kochen schwarz wurde und sich im Glasröhrchen glänzend schwarz sublimiren liess, also durchaus die Eigenschaften des Selens zeigte*). Demnach enthält das destillirte Tellur eine kleine Beimengung von Selen, obgleich der grössere Theil beim Destilliren als selenige Säure fortgegangen war und der äusseren Fläche des im Retortenhalse sitzen gebliebenen Tellurs eine saure Reaction gegeben hatte.

Der mit Alkohol ausgezogene Rückstand lieferte mit Wasser noch eine Lösung von Tellurkalium.

Es ergiebt sich aus diesem Versuch, dass Cyankalium beim Schmelzen das Tellur als Tellurkalium, das Selen als Selencyankalium auflöst und hiermit schien eine genaue Trennung beider Elemente gegeben zu sein. Es ist nicht nöthig, dass das angewendete Cyankalium frei von cyansaurem Kali sei; aber es darf keine Kohle und kein Blutlaugensalz enthalten, weil jene die Tellurbestimmung vergrösseren, dieses durch die Bildung von Berlinerblau beim Zusatz von Säuren den Selengehalt zu gross erscheinen lassen würde.

Von den hier folgenden Versuchsanalysen ist die dritte mit einem andern Stücke Tellur gemacht worden, als das ist, wovon die Mengen zu den zwei ersten ab-

---

*) Dass aus Selencyankalium durch Säuren Selen gefällt wird, hat Crookes zuerst bekannt gemacht in seinem Aufsatz über Selencyanide: *Chem. Soc. Qu. J. IV. 12.* Ann. Ch. Ph. LXXIII, 177. Jahresbericht f. 1851.

stammen. Wahrscheinlich ist jenes früher sublimirt und hat darum eine grössere Menge des leichter flüchtigen Selens mitgenommen. Zu den Analysen 2 und 3 sind Gemenge von selenhaltigem Tellur und Selen genommen worden. Die Ausführung geschah in der Weise, dass die gut gepulverte Substanz im Porcellantiegel mit ungefähr dem dreifachen Volum Cyankalium über der Berzeliuslampe geschmolzen wurde. Nach dem Erkalten löste sich die Masse in Wasser grösstentheils purpurroth auf und entfärbte sich allmählich durch Luftzutritt, indem sie das Tellur meistens in Pulverform, einmal bei Anwendung einer grösseren Portion aber in nadelförmigen Krystallen fallen liess.

Dieser Process konnte durch Hindurchleiten eines Gasstroms, z. B. von Kohlensäure, sehr beschleunigt werden. Das Tellur ward hierauf abfiltrirt und auf einem gewogenen Filtrum zwischen zwei Uhrgläsern gewogen. Das Filtrat mit Salzsäure versetzt gab einen reichlichen Niederschlag von rothem Selen, der durch Kochen schwarz und compact geworden ebenfalls auf einem gewogenen Filtrum gewogen wurde.

Belege.

1. Angewandt 3,9360 Grm. destillirtes Tellur

Gefunden	Te	3,8700	Grm.	98,32
	Se	0,0410	„	1,04
	Verlust	0,0250	„	0,63
		3,9360	Grm.	99,99

Gehalt des Tellurs an Selen 1,04 p. C.

2.

Gefunden Te	1,1370	Grm.		Angewandt Te	1,1569	Grm.
Se	0,1280	„		Se	0,1278	„
Verlust	0,0197	„				
	1,2847	Grm.			1,2847	Grm.

3.

Gefunden Te	0,699	Grm.		Angewandt Te	0,734	Grm.
Se	0,288	„		Se	0,273	„
Verlust	0,020	„				
	1,007	Grm.			1,007	Grm.

Gehalt des Tellurs an Selen 0,015 Grm. = 2,04 p. C.

Obgleich die Analysen alle einen nicht ganz geringen Verlust ergeben, konnte doch durch schweflige Säure aus den mit Salzsäure versetzten Filtraten kein Selen mehr gefällt werden.

Um zu beobachten, was aus dem Cyan werde, während das Tellur in Tellurkalium übergeht, ward die Schmelzung der getrockneten Substanzen im engen Glasrohr vorgenommen. Während die Masse zu einem rothen Liquidum zusammenschmolz, konnte deutlich der Geruch nach entweichendem Cyangas wahrgenommen werden.

Arsen und Antimon unter Luftabschluss mit Cyankalium geschmolzen, theilen das Verhalten des Tellurs nicht.

Fassen wir zusammen, was sich aus den vorliegenden Versuchen in Bezug auf die Stellung des Tellurs im chemischen System ergeben dürfte, so sind folgende Punkte festzuhalten.

Die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit der meisten tellursauren Salze, die Unfähigkeit, mit organischen Basen oder Aetherradikalen Salze zu bilden, besonders aber die Leichtigkeit, mit der das Tellur Schwefelsalze bildet, während es selbst in Doppelverbindungen die Rolle des Schwefels nicht vertritt, endlich sein eigenthümliches Verhalten gegen Cyankalium, sind eben so viele Beweise, dass das Tellur sich vom Schwefel viel mehr unterscheidet, als das Selen, und dass es den metallähnlichen Metalloiden näher steht.

XLVII.
Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf unorganische Säuren.

Die von Persoz und Bloch beschriebenen Produkte (*Compt. rend. XXVIII*, 86. 389), welche die Verf. für Verbindungen des Phosphorsuperchlorids mit den verschiedenen Mineralsäuren halten, hat H. Schiff (Ann. d. Chem. und Pharm. CII, p. 111) von Neuem untersucht und gefunden, dass sie Verbindungen von Phosphoroxychlorid mit dem Chlorid der reagirenden Säure seien.

Die stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von trocknem schwefligsauren Gas entsteht, trennte sich bei der Destillation in zwei Theile. Der eine von 82° Siedepunkt bestand aus einer das Licht stark brechenden Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung:

$$S_2O_2Cl_2$$

besitzt und vom Verf. *Thionylchlorid**) genannt wird; sie zerlegt sich mit Wasser in schweflige Säure und Salzsäure, mit Alkohol in Salzsäure und ätherschweflige Säure, mit Alkalien in schwefligsaures und Chlor-Alkali. Der andere bei 110° siedende Theil war Phosphoroxychlorid.

Mit trocknem Ammoniakgas liefert das Thionylchlorid bei sorgfältiger Abkühlung und langsamer Zuleitung des Gases eine weisse amorphe Substanz, die an Wasser Salmiak abgiebt und in kurzer Zeit sich damit völlig zersetzt, durch Alkalien sogleich in schwefligsaures Alkali und Ammoniak zerlegt wird. Diese Substanz betrachtet der Verf. als *Thionylamid*, gemengt mit Salmiak und die Entstehung folgendermaassen:

$$S_2O_2Cl_2 \text{ und } 4.NH_3 = S_2O_2 + 2.NH_4Cl.$$

Eine feste und leicht zersetzbare Verbindung liefert das Thionylchlorid auch mit dem Anilin.

---

*) Ausgehend von der Annahme, dass in der schwefligen Säure ein zweibasiges Radikal S_2O_2 = Thionyl enthalten sei.

Die *wasserfreie Schwefelsäure* giebt mit Phosphorsuperchlorid, eben so wie die wasserhaltige, Phosphoroxychlorid und sogenannte Chlorschwefelsäure, welche man als Chlorid des Radikals Sulphuryl, S_2O_4, betrachten kann $= S_2O_4, Cl_2$. Von diesem Radikal sind ferner Verbindungen: die wasserfreie Schwefelsäure, S_2O_4, O_2, die wasserhaltige, $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, die Bromschwefelsäure, S_2O_4, Br_2, das Sulphamid, $N_2\left\{\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$ und die Sulphaminsäure $\left.\begin{matrix} NH_2, S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Die rothbraune Flüssigkeit, welche *Wolframsäure* mit Phosphorsuperchlorid giebt, spaltet sich leicht in abdestillirendes Phosphoroxychlorid und eine braune, in gelbrothen Dämpfen sublimirende Substanz, welche der Verf. für das Chlorid $W_2O_4Cl_2$, das sogenannte Wolframbiacichlorid hält.

Aehnlich ist die Einwirkung auf *Molybdänsäure.* Die rothe ölige Flüssigkeit liefert zuerst Phosphoroxychlorid, dann sublimiren gelblich weisse Nadeln des Acichlorids und zuletzt rothes Bichlorid.

Auf wasserfreie *Antimonsäure* wirkt das Phosphorsuperchlorid gar nicht ein, mit wasserhaltiger zersetzt es sich in Phosphoroxychlorid und wasserfreie Antimonsäure:

$$2.\dot{H}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb} + 3PCl_5 = 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb} + 3PO_2Cl_3 + 6HCl.$$

Eben so verhalten sich die Borsäure und Kieselsäure gegen das Phosphorsuperchlorid.

Phosphorglas wird gar nicht, syrupsdicke Phosphorsäure nur wenig vom Phosphorsuperchlorid angegriffen, dagegen mit wasserfreier Phosphorsäure bildet sich bei geringer Erwärmung eine wasserhelle Flüssigkeit, die nichts anderes als Phosphoroxychlorid ist:

$$3PCl_5 \text{ und } 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} = 5.PO_2Cl_3.$$

Die Annahme von Berzelius, dass die Flüssigkeit aus einer Verbindung von $3PCl_5$ mit $2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ bestehe, findet keine Stütze in dem Verhalten des Phosphorsuperchlorids gegen die andern Mineralsäuren.

Trocknes *Kohlensäuregas* ist auf Phosphorsuperchlorid ohne alle Einwirkung, eben so Schwefelkohlenstoff, welcher dasselbe löst und beim Verdunsten wieder krystallisiren lässt.

Versuche, das Dreifachchlorchrom aus dem Acichlorid mit Hülfe von Phosphorsuperchlorid darzustellen, gelangen nicht. Beim Erwärmen entwickelt sich Chlor, dann das unveränderte Acichlorid und etwas Chromchlorid bleibt zurück. Bei der Einwirkung der Substanzen auf einander in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade wird viel Chlor frei und es bildet sich neben Chromchlorid eine Substanz, die Aussehen und Eigenschaften des von Casselmann untersuchten Gemenges von gleicher Darstellungsweise (s. dies. Journ. LXIX, 23) besitzt.

XLVIII.

Analysen des Beudantit.

Die beiden Varietäten dieses Minerals von Horhausen in Rheinpreussen und Dernbach in Nassau, welche in Rhomboëdern von nahezu übereinstimmenden Winkeln krystallisiren und die grösste Aehnlichkeit in ihren physikalischen Eigenschaften unter einander und mit dem neuerlich bei Cork gefundenen Mineral (s. dies. Journ. LXXI.) besitzen, hat F. Sandberger (Pogg. Ann. C, 611) analysiren lassen.

Die Varietät von *Dernbach* besass 4,0018 spec. Gewicht und bestand im Mittel von mehreren Analysen aus:

$\overline{\dddot{Fe}}$	44,11
$\dot{Pb}$	26,92
$\dddot{\ddot{P}}$	13,22
$\dot{H}$	11,44
$\dddot{S}$	4,61
	100,30

nebst Spuren von Kupferoxyd und Arsensäure. Daraus berechnet sich annähernd die Formel:

$$\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{Pb}}_3\ddot{\ddot{\mathrm{P}}} + 3\,.\,\dddot{\mathrm{Fe}}_3\ddot{\ddot{\mathrm{P}}} + 24\dot{\mathrm{H}}.$$

Das Mineral löst sich leicht in Salzsäure, wird aber von Salpetersäure kaum angegriffen. Gleiches gilt von der nachstehenden Varietät.

Die Varietät von *Horhausen* war schwer von anhängendem Brauneisenstein zu trennen und die Analyse ist nur mit wenig Material ausgeführt. Das Schwefelblei wurde vom Dreifach-Schwefeleisen durch Schwefelammon getrennt.

Die Zahlen des Versuchs sind für **100** Theile:

$\dddot{\mathrm{Fe}}$	47,28
$\dot{\mathrm{Pb}}$	23,43
$\ddot{\ddot{\mathrm{As}}}$	12,51
$\ddot{\ddot{\mathrm{P}}}$	2,79
$\dddot{\mathrm{S}}$	1,70

das Wasser ergiebt sich aus dem Verlust.

Demnach ist der Beudantit von Horhausen mit dem von Dernbach wohl übereinstimmend, nur mit dem Unterschiede, dass ersterer überwiegend Arsensäure, letzterer nur Phosphorsäure enthält. Die Varietät von Cork verhält sich ganz wie die von Dernbach, sie ist frei von Arsensäure.

Der Beudantit in der Grube „schöne Aussicht" bei Dernbach unweit Montabaun findet sich entweder auf Pyromorphit, der drusenartig in Brauneisenstein sitzt, oder auf einer dünnen Lage haarförmigen Brauneisensteins oder lockeren Gelbeisensteins, welche durch eine ganz dünne Lage eines blutrothen Minerals von dem massig darunter liegenden Brauneisenstein getrennt sind. Die Zerstörung des Pyromorphits da, wo der Beudantit aufsitzt, giebt zu der Vermuthung Anlass, dass letzterer auf Kosten des ersteren sich gebildet habe. Bisweilen kommt jedoch auch der Beudantit auf Quarz oder derbem Brauneisenstein vor.

In Horhausen trifft man den Beudantit auf Karminspath, welcher nebst Arsenikbleierz in den Zellen und

Höhlungen des Brauneisensteins auf der Grube Louise (im Ausgehenden des Ganges) vorkommt. Auf dem Beudantit sitzen feine Krystalle von Pyrolusit und um diese ein röthlich-gelber Brauneisenstein.

XLIX.

Ueber Mineralien des Binnenthals (Wallis).

Ueber die schon früher beschriebenen Mineralien aus dem Dolomit des Binnenthals (s. dies. Journ. LXIV, 444) macht W. Sartorius v. Waltershausen neue Mittheilungen (Pogg. Ann. C, 537). Zuerst weist er Heusser's Einspruch gegen die Namenvertauschung des Dufrenoysits (s. dies. Journ. LXIV, 506) als auf einem Missverständniss beruhend, zurück, was wir schon gelegentlich der zweiten Mittheilung Heusser's (s. dies. Journ. LXIX, 126) gethan hatten. Indessen bleibt die Thatsache stehen, dass der Verf. für das regulär krystallisirte Mineral mit dem Namen Dufrenoysit die Zusammensetzung $\overset{\prime}{\bar{R}}\overset{\prime\prime}{As} + \overset{\prime}{R}$ festhält, während Damour für dasselbe die Formel $\overset{\prime}{Pb}_2\overset{\prime\prime\prime}{As}$ in Anspruch nimmt, welche letztere der Verf. dem Skleroklas zuweist.

Von den Grauerzen des Binnenthals haben neuerlich Herr Uhrlaub in München und Herr Nason in Göttingen einige quantitative Analysen ausgeführt, deren Resultat folgendes ist:

	Nason.		Uhrlaub.	
	1.	2.	3.	4.
S	23,54	23,82	24,659	24,046
As	25,14	23,81	23,324	23,948
Pb	51,48	51,65	51,183	51,397
Ag	0,17	0,12	0,025	0,024
Fe	0,08	—		
	100,41	99,40	99,191	99,415

Das spec. Gew. von 3., dessen Farbe dunkelbleigrau, war = 5,074 bei 19,25° C.

Das spec. Gew. von 4., dessen Farbe hellbleigrau, war = 5,459 bei + 19,25° C.

Mit Zugrundelegung der Atomgewichte S = 200,75, As = 468,74, Pb = 1294,65, Ag = 1349,66, Fe = 350,52, entwickelt der Verf. aus vorstehenden Analysen die von ihm schon früher aufgestellte Ansicht, dass die Mineralien eine Verbindung der beiden Schwefelverbindungen $\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As}$ und $\overset{\prime}{Pb}_2\overset{\prime\prime\prime}{As}$ seien, von denen die erstere, Arsenomelan genannt, noch nicht ganz rein im isolirten Zustande bekannt sei, während die zweite, Skleroklas, zwar sehr selten, aber doch schon von ihm und Damour rein angetroffen sei. Die Mischungen, in denen beide im Gemenge beobachtet worden, zeigen folgende Verhältnisse:

76	Theile	$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As}$	auf	24	Theile	$\overset{\prime}{Pb}_2\overset{\prime\prime\prime}{As}$
55	„	„	„	45	„	„
51	„	„	„	49	„	„
39	„	„	„	61	„	„
37	„	„	„	63	„	„
36	„	„	„	64	„	„
34	„	„	„	66	„	„

Die von dem Verf. für den *Hyalophan* mitgetheilte Formel (s. dies. Journ. LXIV, 446) erklärt er jetzt für eine nur provisorische. Er hat klare wasserhelle Krystalle nicht wieder bekommen und die Analyse von drei verwachsenen grossen Krystallen von trüber milchweisser Färbung, welche Uhrlaub ausgeführt, gaben von denen der früheren Analyse erheblich abweichende Resultate. Wir lassen dieselben nachstehend folgen:

			Mittel.
$\dddot{Si}$	45,653	—	45,653
$\dddot{S}$	4,117	—	4,117
$\dddot{Al}$	19,415	18,868	19,141
$\dot{Ba}$	21,050	21,607	21,328
$\dot{Ca}$	0,774	0,663	0,768
$\dot{Mg}$	0,701	0,767	0,734
$\dot{Na}$	—	0,488	0,488
$\dot{K}$	—	8,230	8,230
$\dot{H}$	0,540	—	0,540
			100,999

Der Verf. bemerkt, dass die zur Analyse verwandte Substanz keine Spur eingewachsenen Schwerspaths enthalten habe, dass das Mineral nicht Adular mit Schwerspath vermengt sein könne, sonst müsste der Thonerdegehalt bedeutender und das spec. Gewicht geringer sein und dass er sich wundere, wenn Heusser keine Schwefelsäure gefunden habe, da er in 7 Proben vor dem Löthrohr stets dieselbe entdeckte. Wie aber die Natur dieses Minerals zu deuten, das müssen weitere Untersuchungen lehren.

L.

Ueber einige allgemeine Methoden zur Darstellung einfacher Körper.

Von

H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 13.) p. 673.)

Die Notiz von Brunner über die Darstellung des Mangans (dies. Journ. LXXI, pag. 77) veranlasst mich, einige Betrachtungen anzustellen über verschiedene Methoden zur Darstellung einfacher Körper und über die Wahl der Methode in jedem einzelnen Falle, besonders bei dem Mangan.

Ich glaube, dass im Allgemeinen die beste Methode zur Darstellung reiner Metalle die ist, sie aus einem Gemisch von Oxyd und Kohle, in welchem das Oxyd überwiegt, zu gewinnen und nur dabei die Vorsicht zu gebrauchen, sie in einem Gefässe von Kalk oder Magnesia zu schmelzen. Ich ziehe den Kalk vor, wegen seiner alkalischen Wirkung. Gefässe von Thon, wie irdene Tiegel oder Porcellangefässe werden immer, wie auch der Borax, von den Metallen dieser Art, selbst von dem Platin theilweise reducirt. Das Silicium, welches auf diese Weise entsteht, vergrössert die Schmelzbarkeit des Platins bedeutend und

macht es spröde, wie dies Boussingault gezeigt hat. Die Anwendung eines Kohlentiegels ist natürlich ausgeschlossen, wenn man die Bildung eines Kohlemetalls vermeiden will. Bringt man in einen Tiegel von Kalk überschüssiges Chromoxyd oder Manganoxyd, so werden diese absorbirt, indem sich sehr schwer schmelzbarer Chromoxyd- oder Manganoxyd-Kalk bildet, welcher aber zugleich alle fremden Substanzen, besonders das Silicium und den Kohlenstoff, dem Metallkönige entzieht. Besonders das Chrom und das Mangan, die eine grosse Härte besitzen, zeigen diese im höchsten Grade. Dabei verringert sich die Schmelzbarkeit so merklich, dass ich das reine Chrom für minder schmelzbar halten möchte, als das Platin.

Stellt man auf diese Weise Kobalt und Nickel dar, so zeigen sie wesentlich verschiedene Eigenschaften von den bisher bekannten. Das Kobalt ist eines der ductilsten und gewiss das zäheste Metall, welches man kennt, da ein Kobalt-Draht fast das doppelte Gewicht trägt, als ein Eisen-Draht von gleichem Querschnitte zu seiner Zerreissung braucht. Das Nickel zeigt dieselben vorzüglichen Eigenschaften, aber in etwas geringerem Grade und es lässt sich erwarten, dass beide Metalle in reinem Zustande Eingang in die Industrie finden werden, besonders bei dem niedrigen Preise. welchen reines aus England bezogenes Nickel hat*).

Das von Brunner mittelst Natrium dargestellte Mangan enthält jedenfalls Kohlenstoff, denn das aus kohlensaurem Salze gewonnene Natrium enthält immer Kohle, nur die Methode von Gay-Lussac und Thenard liefert es rein; dann kann das Natrium auch, da es so porös ist, in seinen Poren Steinöl eingeschlossen enthalten, welches wegen seines naheliegenden spec. Gewichts schwer zu entfernen ist, beim Verbrennen des Natriums aber doch jedenfalls kohlehaltigen Rückstand hinterlässt.

Bei der Darstellung eines flüchtigen Metalls, wie des

*) Dr. Percy hat mir reines Nickel gezeigt, das er zu 5 Frcs. per engl. Pfund verkauft.

Magnesiums, zeigt sich dies deutlich, denn nach seiner Destillation findet man immer einen starken Rückstand. Endlich muss durch Anwendung hessischer Tiegel bei Gegenwart von Natrium und besonders bei vorhandenen Fluorüren durch längeres Erhitzen Silicium in das strengflüssige Mangan kommen. Wöhler erhielt ja auf diesem Wege ein Aluminium, das bis zu 80 p. C. Silicium enthält, wenn er es während $^1/_4$ Stunde in Berührung mit Fluorüren schmolz.

Hierdurch werden sich die Verschiedenheiten erklären, welche zwischen dem von Brunner dargestellten Mangan hinsichtlich seines Schmelzpunktes und dem meinigen sich zeigen. Mangan von Brunner schmilzt bei der Temperatur, bei welcher weisses Gusseisen fliesst, während das meinige, wie man es bisher angenomen hat, schwerer schmelzbar als Eisen ist. Ausserdem zersetzt das in Kalktiegeln bei Gegenwart von Manganoxyd-Kalk geschmolzene Mangan das Wasser bei einer wenig über der gewöhnlichen liegenden Temperatur, wie es auch Regnault beobachtet hat.

In den Fällen jedoch, wo man die schwerschmelzbaren einfachen Körper, wie Silicium oder Titan, krystallisirt erhalten will, ist die Anwendung des Natriums von grossem Nutzen. Man lässt alsdann das Natrium*) auf den Dampf des Chlorürs wirken, wenn dieses flüchtig ist, oder auf ein Gemisch des Chlormetalls mit Chlornatrium und erhitzt das Produkt der Reduction so stark, bis die Chlorüre ganz oder zum Theil verflüchtigt sind. Diese Operation kann in Thontiegeln vorgenommen werden. In den meisten Fällen findet man den einfachen Körper im krystallisirten Zustande und es ist dies eine allgemeine Methode, die ich bei Darstellung vieler metallischer und nichtmetallischer einfacher Körper angewendet habe.

Bei den Sesquichlorüren des Zircons, Aluminiums oder des Chroms ist es immer gut, das Natrium auf die Doppelchlorüre wirken zu lassen, welche erstere mit Kochsalz

---

*) Bei dieser Reduction wird oft mit Vortheil das Natrium durch Aluminium ersetzt, z. B. bei Darstellung des Silicium, des Titan, Zirconium und des Bor.

bilden. Man erhält das Chrom-Natrium-Chlorür durch einfaches Zusammenschmelzen seiner beiden Bestandtheile, wenn man nur Chlornatrium im Ueberschuss und sehr reines Chromchlorür anwendet.

Die Reaction auf das Natrium kann in einem irdenen mit Thon beschlagenen Tiegel vorgenommen werden, der zum Rothglühen erhitzt wird, ehe man das Gemisch der Chlorüre mit dem Natrium einträgt. Bei schmelzbaren Metallen thut man nach Wöhler sehr gut, zu dem Ganzen etwas Doppelchlorür von Kalium und Natrium zuzusetzen. Es ist dies die Methode, welche fast in allen Fällen zum Ziele führt und welche Damour und ich gegenwärtig zur Darstellung der Cermetalle anwenden.

Das Natrium greift in der Dunkelrothglühhitze das Porcellan so energisch an, dass man immer fürchten muss, bei Anwendung desselben Silicium in die Metalle zu bringen. Diese Beobachtung haben Wöhler und ich oft gemacht, sie erklärt vielleicht die grosse Verschiedenheit zwischen den Eigenschaften des von mir dargestellten Chroms und des von Fremy (dies. Journ. LXXI, pag. 79) beschriebenen. Ich fand, dass das in Kalk bei Gegenwart von Chromoxyd-Kalk geschmolzene Chrom, nach Entfernung der dasselbe schützenden Oxydschichten, sehr leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure ist, selbst in kalter, und eine blaue Lösung des Chromchlorür von Peligot giebt. Bunsen hat dieselbe Beobachtung wie ich an dem durch die Säule erhaltenen Chrom gemacht. Die Krystalle des Chroms von Fremy, welche selbst durch Königswasser nicht angegriffen werden, zeigen eine chemische Eigenschaft, welche einen neuen und interessanten Fall von Dimorphie der einfachen Körper darbieten kann. Ich habe, wie Fremy, gefunden, dass verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure keine Wirkung auf das Chrom zeigen.

Hierbei bemerke ich, dass die Anwendung der Kalktiegel, die so leicht und billig darzustellen sind, beim Schmelzen der Metalle grosse Vortheile darbietet, indem sie dieselben reinigen. Ich erwähne z. B., dass Debray und ich beim Behandeln des Platins und der Platinmetalle auf trocknem Wege in kleinen aus Kalk gefertigten Oefen

Metalle erhielten, die ganz andre Eigenschaften, als die gewöhnlichen zeigen und zwar nur deswegen, weil der Kalk ihnen das Osmium und ganz besonders das immer vorhandene Silicium entzieht, indem sich geschmolzener kieselsaurer Kalk bildet, der in Form von durchsichtigen kleinen Perlen von der Metallmasse abläuft und vom Kalk absorbirt wird.

LI.
Ueber das Jodsilber und die Fluormetalle.

Von

H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 20.) pag. 970.)

Ich habe kürzlich (dies. Journ. Bd. LXIX, pag. 379) gezeigt, dass flüssige und concentrirte Jodwasserstoffsäure reines Silber unter Wasserstoffentwickelung löst und man krystallisirtes Jodsilber erhält. Als ich das natürliche Chlorjodsilber darstellen wollte und zu dem Zweck Silber in ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure brachte, erhielt ich nur Jodsilber. Auch getrocknetes Chlorsilber wurde beim Behandeln mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter starkem Erwärmen leicht in gelbes und in Ammoniak unlösliches Jodsilber verwandelt. Die Chlorwasserstoffsäure wurde in einigen Augenblicken gasförmig ausgetrieben. Eine wässrige Lösung von Jodkalium wird durch Eintauchen in metallisches Silber unter Bildung von Jodsilber alkalisch. Noch besser zeigt sich diese Zersetzung, wenn man Jodkalium in einem Porcellantiegel mit Silber bei Kirschrothglühhitze schmilzt. Man findet im Tiegel nach dem Versuche eine durchsichtige Perle von kieselsaurem Kali und öfters einen schwarzen Ring, der von entstandenem Silicium herrührt, das sich durch Einwirkung des Kaliums gebildet hat. In dem alkalischen Jodür findet man andererseits beträchtliche Mengen von

Jodsilber. Es zeigt dieser Versuch auf das Deutlichste die Trennung des Kaliums von seinem Jod durch Silber.

Ehe ich zur Betrachtung ähnlicher Erscheinungen übergehe, erinnere ich daran, dass sich das wasserfreie Chloraluminium unter Wärmeentwickeiung mit den alkalischen Chlorüren verbinden kann. Dieselben Eigenschaften zeigen die Chloride von Eisen und Chrom; so erhält man aus Eisenchlorid und Kochsalz eine bei 200° schmelzende und bei dieser Temperatur sehr flüssige Masse. Die entsprechende Chromverbindung zeigt auffallende Eigenschaften, sie ist grün und löslich in Wasser, während das angewendete Chromchlorid violett und in Wasser unlöslich war. Das Chrom hat also seinen Molecularzustand beim Uebergange in diese neue Verbindung geändert. Eine ähnliche specielle Verwandtschaft wie diese Sesquichlorüre in Gegenwart von alkalischen Chlorüren zeigen, findet man auch bei den Fluorüren*). Im Kryolith hat man ein Beispiel einer solchen Verbindung, welche sich selbst bei hoher Temperatur nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lässt; es bildet sich, trotz der erwähnten Verwandtschaft kein Doppelchlorür, sondern es entsteht nur Chlornatrium und Fluoraluminium bleibt unverändert zurück.

Flussspath wird in hoher Temperatur leicht durch Chlorwasserstoffgas in Chlorcalcium umgewandelt, während sich wasserfreie Fluorwasserstoffsäure entwickelt. Letztere benutzte ich zu folgenden Versuchen:

Wird ein Gemenge von Flussspath und Thonerde in einem Kohleschiffchen, das sich in einer Röhre aus Kohle befindet, bis zum Schmelzpunkt des Gusseisens erhitzt, während Chlorwasserstoffgas darüber geleitet wird, so entsteht Chlorcalcium und flüchtiges Fluoraluminium, das sich in kubischen Trichtern ansetzt. Ebenso gelingt die Darstellung des Chromsesquifluorürs, nur verflüchtigt sich dieses

*) Bei dieser Gelegenheit erwähne ich, dass es mir gelungen ist, ein Doppelsulfür von Aluminium und Kalium darzustellen, indem ich Schwefeldampf über eine stark erhitzte Mischung von Kohle und Kalialaun streichen liess. Die Verbindung ist schmelzbar, krystallisirt und zersetzt das Wasser mit Heftigkeit.

erst in viel höherer Temperatur. Die Chlorwasserstoffsäure zersetzt daher die alkalischen Fluorüre, zersetzt aber nicht die Sesquifluorüre, welche im Gasstrom in ausserordentlich hoher Temperatur sublimiren.

Wird auf ähnliche Weise ein Gemenge von Feldspath und Flussspath zersetzt, so erhält man ausser Chlorcalcium und Chlorkalium eine krystallisirte, sehr zusammengesetzte Verbindung, welche noch nicht analysirt werden konnte.

Sie enthält die Fluorverbindungen von Silicium, Aluminium und von Calcium, letztere jedenfalls herrührend von überschüssigem Flussspath. Eine Mischung von Thon und Flussspath giebt gasförmiges Fluorsilicium und Fluoraluminium, welches sich verdichtet.

Uebergiesst man geglühtes Eisenoxyd in einem Platintiegel mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure, so tritt wie bei Thonerde Erhitzung ein. Dampft man ab und erhitzt zur Kirschrothglühhitze, so schmilzt das Fluorür und verflüchtigt sich theilweise. In der geschmolzenen Masse erkennt man dann sehr leicht fast farblose, durchsichtige, kleine Würfel von Fluoreisen. Das Chromsesquifluorür erhält man auf gleiche Weise, wenn man Chromoxydhydrat anwendet; es ist schmelzbar und kann krystallisirt erhalten werden durch Erkalten der geschmolzenen Masse oder durch Verflüchtigung, welche bei Stahlschmelzhitze eintritt. Die Krystalle sind Octaëder, ganz von dem Ansehen regulärer Octaëder, sie sind aber so klein und gefärbt, dass sie nicht gemessen und nicht im polarisirten Lichte untersucht werden konnten. Ihre Farbe ist dieselbe, wie die des grünen Chromoxyds.

LII.

Ueber die oxalsauren Salze der Erden und schweren Metalloxyde.

Im Anschluss an ihre frühern Mittheilungen (s. dies. Journ. LXX, 356) geben A. Souchay und E. Lenssen

folgende Notizen über das Resultat ihrer ferneren Untersuchungen (Ann. d. Chem. und Pharm. CII, 35):

Oxalsaurer Strontian. Das *neutrale Salz* wird auf mehrfache Art erhalten, nämlich durch Vermischen einer Lösung von Chlorstrontium oder salpetersaurer Strontianerde sowohl mit oxalsaurem Ammoniak, als auch mit wenig Oxalsäure. Wird jedoch viel Oxalsäure mit wenig Chlorstrontium oder salpetersaurem Strontian versetzt, so scheiden sich Gemenge von saurem und neutralem oxalsauren Strontian aus. Durch Zusatz von oxalsaurem Kali zu einer Strontiansalzlösung erhält man stets ein kalihaltiges Präparat.

Das auf kaltem Wege bereitete neutrale Strontianoxalat ist ein trocknes weisses Pulver, welches sich in 12000 Th. kaltem und etwas weniger heissem Wasser, sehr unbedeutend in Oxalsäure, aber ziemlich leicht in Ammoniaksalzen löst und aus $\dot{S}r_2C_4O_6 + 5\dot{H}$ besteht, in 100 Th.:

				Berechnet.
$\dot{S}r$	46,65	46,64	46,10	47,06
$\dddot{C}r$	32,23	—	—	32,58
$\dot{H}$	—	—	—	20,36

Das aus heissen Lösungen gefällte oder bei 100⁰ getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $\dot{S}r_2C_4O_6 + 2\dot{H}$ welche schon Bérard, Thomson und Vauquelin dafür anführen, und bei 150⁰ C. gehen die beiden letzten Atome Wasser erst weg.

Der Versuch, *zweifach oxalsauren Strontian* darzustellen, gelang nur einmal, als eine ziemlich concentrirte mit 1—2 Volumen starker Salzsäure versetzte Chlorstrontiumlösung mit dem 3—4fachen Volum einer bei 60⁰ gesättigten Oxalsäurelösung vermischt wurde. Nach einigen Tagen hatten sich bei 0⁰ Oxalsäure, neutrales Oxalat und Krusten des Bioxalats ausgeschieden, welche letzteren aus stark glänzenden Prismen, $(\dot{S}r\dot{H})C_4O_6 + 2\dot{H}$, bestanden, an der Luft verwitterten und durch Wasser in Oxalsäure und neutrales Salz sich zersetzten.

Trägt man neutrales Oxalat in erwärmte Salzsäure oder Salpetersäure ein, so erhält man Krystalle, welche ein Gemenge von neutralem und saurem Salz sind und häufig

eine constante Zusammensetzung $\dot{S}r_2C_4O_6 + 2.(\dot{S}r\dot{H})C_4O_6 + 4\dot{H}$ zu besitzen scheinen. Analoge Verbindungen scheiden sich aus, wenn eine concentrirte Oxalsäurelösung mit wenig Chlorstrontium oder salpetersaurem Strontian vermischt wird. Das von Wicke angeführte Salz (s. dies. Journ. LXII, 312) erklären die Verf. für nicht existirend, und das von Thomson Bioxalat genannte mit 43,1 p. C. $\dot{S}r$ mag ein Gemenge des neutralen und sauren Salzes gewesen sein, denn das oben angeführte zweifach saure Salz enthält 34,4 p. C. Strontianerde.

Oxalsaures Quecksilberoxyd. Die früheren Angaben über dieses Salz von Harff und Burkhardt sind ungenau. Man erhält dasselbe, wenn zu Oxalsäure, die vorwaltend bleiben muss, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gesetzt oder Quecksilberoxyd mit Oxalsäure längere Zeit digerirt wird. Das schwere weisse Pulver röthet Lakmuspapier, färbt sich am Licht gelblich, verliert bei 100° nichts und besteht aus $\dot{H}g_2C_4O_6$. Es löst sich leicht in Salzsäure, indem es sich zersetzt, weniger leicht in kalter Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, gar nicht in heisser concentrirter Oxalsäure, aber leicht in Ammoniaksalzen, namentlich in Salmiak. Erhitzt man die Lösung in Salmiak, so entweicht Kohlensäure und es scheidet sich Quecksilberchlorür aus ($2.\dot{H}g_2C_4O_6$ u. $2NH_4Cl = 2.HgCl$ u. $4\ddot{C}$).

In kaltem Wasser, Aether und Weingeist ist das Salz völlig unlöslich und in kochendem Wasser nur in geringen Spuren löslich. Beim schnellen Erhitzen verpufft das trockne Salz schwach unter Abscheidung von Quecksilber, wird es aber vorsichtig bis zu 162° C. erhitzt, so verzischt es ziemlich heftig unter Kohlensäureentwickelung und Bildung von oxalsaurem Quecksilberoxydul ($2.\dot{H}g_2C_4O_6 = \dot{H}g_2C_4O_6$ und $4\ddot{C}$).

Wird das Salz in einem Mörser schnell und stark mit dem Pistill gerieben, so explodirt es mit heftigem Knall und verbreitet Quecksilberdämpfe.

Oxalsaures Kali-Quecksilberoxyd scheidet sich in weissen irisirenden Krystallschuppen, $(\dot{K}\dot{H}g)C_4O_6 + 2\dot{H}$, aus, wenn

die mit frisch gefälltem oxalsauren Quecksilberoxyd heiss gesättigte Lösung von oxalsaurem Kali erkaltet. Durch Waschen mit Wasser zersetzt sich das Salz, bei 100° verliert es 1 Atom Wasser und schwärzt sich. Am Licht wird es erst gelb, dann grau und endlich schwarz. Es ist unlöslich in Weingeist und Aether und zersetzt sich beim Glühen unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes von kohlensaurem Kali.

Oxalsaures Ammoniak-Quecksilberoxyd entsteht auf analoge Art wie das vorige Doppelsalz und bildet mikroskopische farblose Prismen, $(\dot{N}H_4, \dot{H}g)C_4O_6 + 2\dot{H}$, die sich am Licht schnell in Oxydulsalz zersetzen, bei 100° 12,5 p. C. verlieren und sich schwärzen, in höherer Temperatur ruhig verzischen, durch Wasser zersetzt werden und weder in Weingeist noch in Aether sich lösen.

Oxalsaures Manganoxydul scheidet sich als krystallinisches röthliches Pulver aus, wenn schwefelsaures Manganoxydul mit Oxalsäure versetzt wird. Das lufttrockne Salz, $\dot{M}n_2C_4O_6 + 5\dot{H}$, verliert nach anhaltendem Trocknen bei 100° sein sämmtliches Wasser, löst sich in 2460 Th. kalten und 1250 Th, kochenden Wassers, viel leichter bei Anwesenheit von Kali- oder Ammoniak-Oxalat, gar nicht in Aether und Alkohol. Geglüht hinterlässt es grünes Manganoxydul.

Oxalsaures Manganoxydul-Kali, durch Auflösen der beiden Salze in der Siedhitze erhalten, bildet röthliche Krusten $(\dot{K}\dot{M}n)C_4O_6 + 2\dot{H}$, die bei 100° nach längerer Zeit all ihr Wasser verlieren.

Mit oxalsaurem Natron bildet sich kein Salz von constanter Zusammensetzung, sondern Gemenge bald mit 37,05 p. C. bald mit 32,31 p. C. Natron.

Mit dem *oxalsauren Ammoniak* geht das oxalsaure Manganoxydul eine Reihe Verbindungen ein, von denen die eine dem Kalidoppelsalz analog zusammengesetzt ist, $(\dot{N}H_4\dot{M}n)C_4O_6 + 2\dot{H}$, und mikroskopische quadratische Prismen bildet. Aus den von diesem Salz getrennten Mutterlaugen erhält man nach einander die Verbindungen $2.([\dot{N}H_4\dot{M}n]C_4O_6) + (\dot{N}H_4)_2C_4O_6 + 8\dot{H}$ in Krystallrinden mi-

kroskopischer Prismen, $(\dot{N}H_4\dot{M}n)C_4O_6 + 2([\dot{N}H_4]_2C_4O_6) + 8\dot{H}$ in warzigen Krystallrinden u. $(\dot{N}H_4\dot{M}n)C_4O_6 + 3.([\dot{N}H_4]_2C_4O_6) + 8\dot{H}$ ebenfalls in Krystallrinden. Alle diese Salze verwittern und zersetzen sich mit Wasser.

Wenn die Lösung des ersten der Ammoniumoxyddoppelsalze mit Ammoniak versetzt wird, so scheidet sich sogleich ein weisses oder schwach grauliches Pulver aus, welches schnell abfiltrirt und ausgepresst mikroskopische Prismen darstellt $\dot{M}n_2C_4O_6 + NH_3 + 6\dot{H}$, die sich in Berührung mit Wasser schnell zerlegen. Das Salz färbt sich braun an der Luft und beim Erhitzen bis 100°, wobei das Wasser weggeht.

Die Analyse des Salzes gab in 100 Th.:

		Berechnet.
$\dot{M}n$	32,62	33,24
$\dddot{C}$	31,52	33,61
NH_3	7,79	7,93

Das Mangan wurde als $\dot{M}n\dddot{M}n$ durch Glühen bestimmt, die Oxalsäure in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Kalksalz, und das Ammoniak durch Erhitzen des Salzes mit Kalkhydrat, Auffangen des Ammoniaks in einer titrirten Salzsäure und Rücktitriren mit Natronlauge.

LIII.
Organische schwefelhaltige Säuren.

Von

J. T. Hobson.

(Ann. d. Chem. und Pharm. CII, 73.)

Die gelegentlich von Frankland angekündigten Versuche des Verf. (s. dies. Journ. LXX, 76) zur Erforschung einiger den früher beschriebenen (a. a. O.) analogen organischen Säuren haben zunächst zur Auffindung einer

schwefelhaltigen Säure geführt, welche der Verf. *Aethyltrithionsäure* nennt. Man erhält dieselbe am ausgiebigsten aus Zinkäthyl und schwefliger Säure. Versuche, diese Säure aus Schwefeläthyl und verdünnter Salpetersäure zu gewinnen, missglückten fast vollständig. Dabei war die Darstellung des erforderlichen Schwefeläthyls nicht die geringste Schwierigkeit und der Verf. fand, dass die bisherigen Vorschriften dafür, wie Einleiten von Chloräthyl in alkoholische Schwefelkaliumlösung oder Destillation von trocknem ätherschwefelsauren Kali mit Schwefelkalium, nur Spuren liefern. Dagegen giebt die Destillation alkoholischer Lösungen der beiden letzterwähnten Salze zu gleichem Aequivalent eine genügende Ausbeute.

Wenn in einem Kolben Zinkäthyl mit durch Schwefelsäure gewaschenem schwefligsauren Gas in Berührung kommt, so ist die Absorption des letztern so stark, dass der Kolben gekühlt werden muss. Bald bildet sich ein krystallinischer Niederschlag und allmählich wird der ganze Inhalt des Kolbens fest. Die aus Alkohol und hernach aus Wassser umkrystallisirte Masse ist das Zinksalz der Aethyltrithionsäure, es bildet kleine nadelförmige Krystalle, $\dot{Z}n, S_3C_4H_5O_5 + \dot{H}$, welche fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol sind, von kaltem und warmem Wasser eben so von Aether nur wenig gelöst werden und ihr Atom Wasser bei 100° noch nicht verlieren. Die Analyse lieferte folgende Zahlen, in Uebereinstimmung mit obiger Formel:

								Ber.
C_4	14,49	14,54	14,40					14,41
H_6	3,52	3,82	3,72					3,60
Zn	—	—	—	19,53	19,62			19,52
S_3	—	—	—	—	—	28,23	29,15	28,82
O_7								33,65

Die Entstehung dieses Salzes erklärt sich so: ZnC_4H_5 und $3\ddot{S} = \dot{Z}nC_4H_5S_3O_5$. Aber das erste Produkt von der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zinkäthyl ist ein basisches Salz $2.(\dot{Z}nS_3C_4H_5O_5 + \dot{H}) + \dot{Z}n\dot{H}$, welches durch Einwirkung des Wassers auf nicht umgewandeltes Zinkäthyl entsteht.

Das *Barytsalz* erhält man durch Zersetzung des Zinksalzes mit Barytwasser und Behandlung des Filtrats mit Kohlensäure. Aus der erkaltenden Lösung scheidet es sich als Krystallhaut aus, ist farblos und geruchlos, kann unzersetzt bis 170° C. erhitzt werden und verliert sein Krystallwasser bei 100°. Seine Zusammensetzung ist $\dot{Ba}C_4H_5S_3O_5 + \dot{H}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C_4	12,11			11,84
H_6	3,03			2,96
Ba		33,33		33,86
S_3			23,41	23,68
O_7				27,66

Die *Aethyltrithionsäure* lässt sich nicht durch Destillation des Zinksalzes mit Schwefelsäure gewinnen, sondern am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure. In möglichst concentrirtem Zustande durch Abdampfen im Wasserbad erhalten ist sie eine ölige Flüssigkeit von angenehm und stark saurem Geschmack, mit Wasser und Alkohol mischbar. Aus ihr lässt sich durch directe Absättigung

das *Silbersalz*, $\dot{A}gC_4H_5S_3O_5$, darstellen, welches krystallinisch, zerfliesslich und sehr beständig am Lichte ist. Bei 100° bleibt es unzersetzt, bei höherer Temperatur zerlegt es sich.

Das *Kupfersalz* krystallisirt in grünlich blauen Nadeln, $CuS_3C_4H_5O_5$, ist zerfliesslich und löst sich in Alkohol.

Das *Natronsalz*, erhalten durch Absättigung der Säure mit kohlensaurem Natron und Ausziehen des eingedampften Rückstandes mit Alkohol, schiesst aus der weingeistigen Lösung im Vacuo in nadelförmigen Krystallen, $\dot{Na}S_3C_4H_5O_5 + \dot{H}$ an.

Der *äthyltrithionsaure Aether*, $C_4H_5O, S_3C_4H_5O_5$, wird durch Destillation des Barytsalzes mit ätherschwefelsaurem Kali im Oelbad erhalten. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt, ist er eine gelbe ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, schwerer als dieses und in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar.

Die Analyse ergab:

			Berechnet.
C_8	30,93		31,17
H_{10}	6,60		6,49
S_3		31,05	31,17
O_6			31,17

Auch Zinkmethyl absorbirt rasch schweflige Säure und bildet damit eine weisse krystallinische Substanz, welche der Verf. demnächst einer genaueren Untersuchung unterwerfen wird.

LIV.

Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol.

Unter den Oxydationsprodukten des Alkohols durch Salpetersäure, von denen früher Mittheilung gemacht ist (s. dies. Journ. LXX, 180), fand sich auch ein besonderer Aldelhyd, den nun H. Debus einer genaueren Untersuchung unterworfen hat (Ann. d. Chem. und Pharm. CII, pag. 20). Er nennt denselben *Glyoxal* als einen der Glyoxylsäure (oder wie wir früher sie nannten Glykoxylsäure) zugehörigen Aldehyd, dessen Alkohol kürzlich A. Wurtz (s. dies. Journ. LXIV, 111) entdeckt hat.

Das Glyoxal verbindet sich mit mehreren zweifach schwefligsauren Salzen, unter denen das Barytsalz am besten geeignet ist, das Glyoxal rein daraus darzustellen, weil es am wenigsten zur freiwilligen Zersetzung hinneigt.

Die Verbindung mit *zweifach schwefligsaurem Natron* schlägt sich aus dem Gemenge des syrupsdicken Glyoxals mit dem mehrfachen Volum des concentrirten Natronsalzes bei Zusatz von Alkohol sogleich nieder, sie krystallisirt aber aus der wässrigen Flüssigkeit allmählich in harten weissen Krystallen, die aus $C_4H_2O_4 + 2(\dot{Na}\dddot{S} + \dot{H}\ddot{S}) + \dot{H}$ bestehen, in 100 Th.

			Berechnet.
C	8,44	8,44	8,45
H	2,16	2,17	2,11
Na	16,09	16,04	16,19
$\ddot{S}$		45,40	45,09

Durch Zusatz von kohlensaurem Alkali lässt sich das Glyoxal nicht aus der Verbindung abscheiden, vielmehr bräunt sich die Flüssigkeit und zersetzt sich. Dasselbe geschieht, wenn die Lösung für sich längere Zeit gekocht wird. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure zersetzen dieselbe langsam unter Entwickelung von schwefliger Säure, heisse Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure und Oxalsäure.

Die Verbindung mit *zweifach schwefligsaurem Ammoniak* scheidet sich unter Wärmeentwickelung sogleich beim Vermischen der beiden Substanzen in Krystallen ab, die umkrystallisirt weisse glänzende Prismen darstellen, leicht löslich in Wasser, schwer oder gar nicht in Alkohol.

Die *Barytverbindung*, $C_4H_2O_4 + 2(\dot{B}a\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}) + 5\dot{H}$, durch doppelte Zersetzung der Natronverbindung mittelst Chlorbaryum gewonnen, scheidet sich allmählich in harten Krystallkrusten aus, die schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser sich lösen, beim Erwärmen auf Platinblech sich schwärzen und in 100 Th. enthalten:

			Berechnet.
C	6,13	6,11	5,97
H	2,25	2,19	2,25
Ba	33,77	33,98	34,07
$\ddot{S}$	31,53	—	31,84

Glyoxal erhält man durch Zersetzen der letzt erwähnten Verbindung durch eine gerade hinreichende Menge Schwefelsäure und Abdampfen des Filtrats bei 100°. Es hinterbleibt eine amorphe durchsichtige schwach gelbliche Masse, die an der Luft zerfliesst und sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich löst. Die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen starken Niederschlag und reducirt aus salpetersaurem Silberoxyd spiegelndes Silber, die Auflösung in Aether giebt bei Einleiten von Ammoniakgas sogleich einen weissen Niederschlag. Die Analyse ergab für das

bei 100° getrocknete Glyoxal die Zusammensetzung $C_4H_2O_4$, obwohl der Kohlenstoff um 1 p. C. zu niedrig gefunden wurde, was von einer geringen Barytbeimengung herrührte. In 100 Th.:

		Berechnet.
C	40,2	41,37
H	3,53	3,45

Aetzalkalien ändern das Glyoxal schon in der Kälte in glykolsaures Salz um ($C_4H_2O_4$ und $\dot{C}a\dot{H} = \dot{C}aC_4H_3O_5$) vollständig und leicht beim Erhitzen. Dasselbe geschieht, wenn die Verbindung des zweifach schwefligsauren Baryts mit Barytwasser gekocht wird, aber nicht, wenn die zweifach schwefligsaure Natronverbindung mit Natron behandelt wird.

Wenn Glyoxal mit sehr verdünnter und wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft wird, so bildet sich Glyoxylsäure: $C_4H_2O_4 + O_2 = C_4H_2O_6$, bei Anwesenheit von viel Salpetersäure verwandelt sich das Glyoxal in Oxalsäure: $C_4H_2O_4$ und $O_4 = C_4H_2O_8$.

Aus dem Verhalten des glyoxylsauren Kalks, der bei 180° noch nicht einmal $^1/_2$ Atom Wasser verliert, und aus der Beziehung der Glyoxylsäure zum Glyoxal als ihren Aldehyd ergiebt sich, dass die Formel der Säure $= C_4H_2O_6$ sein muss und also von der früher aufgestellten Formel (s. dies. Journ. LXX, 185) 2 Atome Wasser abzuziehen sind.

Vergleicht man das Glyoxal als Aldehyd des zweisäurigen Alkohols Glykol mit dem gewöhnlichen Aldehyd und Alkohol, so findet der Unterschied statt, dass ersteres sich mit 2 Atomen eines zweifach schwefligsauren Salzes verbindet und bei der Oxydation stets zweibasische Säuren liefert, und zwar nicht blos eine, sondern zwei, nämlich zuerst Glyoxylsäure und dann Oxalsäure.

Schliesslich hebt der Verf. die Beziehungen zwischen der Glyoxylsäure, der Glykolsäure und dem Glyoxal und einigen vegetabilischen Säuren hervor. Glykol-, Aepfel- und Citronensäure differiren in ihrer Zusammensetzung um die Elemente des Glyoxals, und um dasselbe differiren Glyoxyl und wasserfreie Weinsäure.

$$\underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glykolsäure.}} + \underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glyoxal.}} = \underbrace{C_8H_6O_{10}}_{\text{Aepfelsäure.}}$$

$$\underbrace{C_8H_6O_{10}}_{\text{Aepfelsäure.}} + \underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glyoxal.}} = \underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure.}}$$

$$\underbrace{C_4H_2O_6}_{\text{Glyoxylsäure.}} + \underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glyoxal.}} = \underbrace{C_8H_4O_{10}}_{\text{Weinsäure.}}$$

und wenn man für $C_4H_2O_4$ das Zeichen Gly setzt, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

$$\begin{aligned}
\text{Gly} \; + 2\dot{H} &= \text{Glykolsäure.} \\
(\text{Gly})_2 + 2\dot{H} &= \text{Aepfelsäure.} \\
(\text{Gly})_3 + 2\dot{H} &= \text{Citronensäure.} \\
(\text{Gly})_3 \qquad &= \text{Aconitsäure.} \\
(\text{Gly})_2 \qquad &= \text{Maleïnsäure.} \\
(\text{Gly}) \qquad &= \text{Glykolid.} \\
(\text{Gly}) + O_2 &= \text{Glyoxylsäure.} \\
(\text{Gly})_2 + O_2 &= \text{Weinsäure.}
\end{aligned}$$

Es ist bekannt, dass Aepfel- in Weinsäure und diese in Glykolsäure verwandelt werden können, dass aus Aepfel-, Citronen- und Weinsäure durch Kali Oxalsäure und Essigsäure wird, dass citronsaures Kali durch Brom in Oxalsäure und Bromoform verwandelt wird. Da nun das Glyoxal polymer mit Formyl ist, so meint der Verf., rühre die Verwandtschaft, welche jene Säuren unter einander besitzen, daher, dass sie aus Glyoxal und dessen Polymeren wahrscheinlich entstehen.

LV.

Ueber jodhaltiges basisch-essigsaures Lanthan

giebt A. Damour (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 20) p. 976) folgende Notiz:

Das basisch-essigsaure Lanthan nimmt, aus essigsaurer Lösung frisch gefällt, durch Jod dieselbe blaue Färbung an wie die Stärke. Um diese Erscheinung zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise. Man löst das reine Oxyd oder das kohlensaure Lanthanoxyd in überschüssiger Essigsäure, verdünnt die Lösung mit viel Wasser und übersättigt dieselbe in der Kälte mit Ammoniak. Das basisch-essigsaure Lanthanoxyd scheidet sich in gelatinösen, halb durchsichtigen Flocken aus, welche einige Zeit in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Man sammelt dieselben auf einem Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser, bis der grösste Theil des Ammoniaks entfernt ist. Bringt man dann einige Stückchen Jod auf den feuchten Niederschlag, so entsteht am Berührungspunkte eine blaue Färbung, die sich allmählich über die ganze Masse des Salzes verbreitet. Die Färbung verbreitet sich schneller, wenn man etwas Alkohol auf den Niederschlag giesst, welcher das Jod löst.

Die Färbung bleibt beim Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser, sie verschwindet dagegen durch Erhitzen des gebläuten Salzes auf 80°. Es nimmt alsdann eine gelblich-weisse oder bräunlich-gelbe Farbe an einigen Punkten an und verliert erst bei höherer Temperatur eine beträchtliche Quantität Wasser. Erhitzt man das getrocknete und schon entfärbte basisch-essigsaure Lanthanoxyd in einer Glasröhre bis zum angehenden Rothglühen, so entwickelt sich viel Wasser, es wird weiss und nimmt endlich eine dunkle schwarze Farbe an. Glüht man es stark an der Luft, so wird es braun und entwickelt einen Geruch, der von etwas Joddampf herrührt und der am stärksten bemerkbar ist im Augenblicke, wo das Glühen aufhört.

Wird das jodhaltige basisch-essigsaure Lanthanoxyd im teigförmigen Zustande in Wasser zerrührt, so erhält es sich darin suspendirt und färbt die Flüssigkeit dunkel indigblau; diese Färbung verschwindet durch anhaltendes Kochen der Flüssigkeit und wird durch die dem reinen Salze eigenthümliche weissliche Farbe ersetzt. Fügt man

zu der entfärbten Flüssigkeit Jod und sehr wenig Ammoniak, so erscheint die blaue Farbe aufs Neue und es scheiden sich blaue Flocken von jodhaltigem basisch-essigsauren Lanthan ab.

Die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwindet auch durch Zusatz von Essigsäure, Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure und durch überschüssiges Ammoniak.

Um diese Färbung des basisch - essigsauren Salzes durch Jod hervorzubringen, ist es nothwendig, dass dasselbe vollkommen frei von Ceroxyd sei. Die Auflösung des zu diesen Versuchen angewendeten essigsauren Oxyds war schwach rosa gefärbt, vielleicht durch die Gegenwart geringer Mengen von Didymoxyd.

Die durch Ammoniak aus einer salzsauren, salpetersauren, schwefelsauren oder jodwasserstoffsauren Lösung gefällten basischen Lanthansalze färben sich durch Jod nicht blau, nur das aus der essigsauren Lösung gefällte Oxyd zeigte diese Eigenschaft.

Auch die Thonerde, Yttererde und das Ceroxyd werden, auf dieselbe Weise behandelt, durch Jod nicht gebläut, sie nehmen nur eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe an.

Der Verf. ist der Ansicht, dass diese blaue Lanthanverbindung keine chemische Verbindung der beiden Körper ist, sondern dass das Jod, ähnlich wie bei der Stärke, das Salz nur durchdringt, da die blaue Farbe durch die Wärme leicht verschwindet.

LVI.
Ueber das Solanin und seine Derivate.

Von

A. Moitessier.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 20) p. 978.)

Mehrere Species der Gattung *Solanum* (*S. nigrum*, *S. dulcamara*, *S. tuberosum etc.*) enthalten Alkaloide, welche man im Allgemeinen für identisch hält. Bei Vergleichung der Eigenschaften des aus der einen oder der andern Pflanze dargestellten Alkaloids fand ich jedoch solche Verschiedenheiten, dass mir die Annahme einer Identität nicht richtig zu sein scheint. Die folgenden Versuche sind mit dem aus *Solanum dulcamara* dargestellten Alkaloid gemacht worden.

Dieses Alkaloid gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Kohlenstoff	60,73	60,73	60,91	
Wasserstoff	8,43	8,39	8,69	
Stickstoff	—	—	—	3,61

Dies entspricht der Formel:

$$C_{42}H_{35}NO_{14},$$

aus welcher sich folgende Werthe berechnen:

			Berechn.	Gefund.
C_{42}	=	252	61,0	60,91
H_{35}	=	35	8,5	8,69
N	=	14	3,4	3,61
O_{14}	=	112	27,1	26,79
			100,0	100,00

Blanchet hat für dieses Alkaloid dagegen die Formel aufgestellt:

$$C_{84}H_{68}NO_{28},$$

welche erfordert: 62 p. C. C, 8,9 p. C. H, 1,6 p. C. N und 27,5 p. C. O.

O. Henri nimmt folgende Zusammensetzung an:

$$C = 75,00,\ H = 9,14,\ N = 3,08,\ O = 12,78.$$

Wegen dieser verschiedenen Angaben war es von Interesse, das Aequivalent des Solanins zu bestimmen, es

mussten zu diesem Zwecke seine Derivate untersucht werden, da seine Salze alle amorph und gummiähnlich sind. —

Das *Aethylsolanin* erhält man durch Erhitzen einer alkoholischen Solaninlösung mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 220° und durch Fällen des Produkts mit Ammoniak. Es hat die Zusammensetzung:

$$C_{46}H_{39}NO_{14} = C_{42}H_{34}(C_4H_5)NO_{14}.$$

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel $C_{46}H_{39}NO_{14}$	Berechnet nach der Formel $C_{88}H_{72}NO_{28}$ (Blanchet)
Kohlenstoff	62,26	62,58	63,12
Wasserstoff	8,85	8,8	8,59
Stickstoff	—	3,17	1,67
Sauerstoff	—	25,39	26,62

Nimmt man Blanchet's Formel für Solanin an, so wird diejenige des Aethylsolanin:

$$C_{88}H_{72}NO_{28}.$$

Die Resultate der Analyse stimmen aber viel besser mit der Formel:

$$C_{42}H_{35}NO_{14}$$

überein.

Das Aethylsolanin ist eine weisse, amorphe Substanz, die unter dem Mikroskop aus verfilzten Krystallen zusammengesetzt erscheint. Sie ist geruchlos, schmeckt bitter und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Alle seine Salze sind sehr löslich und gummiähnlich, sie sind sehr giftig und rufen dieselben Erscheinungen hervor, wie das Solanin.

Das *Amylsolanin* erhält man auf gleiche Weise wie die Aethylverbindung, wenn man statt Jodäthyl Jodamyl anwendet. Es hat die Zusammensetzung:

$$C_{42}H_{34}(C_{10}H_{11})NO_{14} = C_{52}H_{45}NO_{14},$$

und ist auch in seinen Salzen dem vorigen sehr ähnlich.

Das *Aethylamylsolanin*, welches man durch Einwirkung von Jodamyl auf Aethylsolanin oder von Jodäthyl auf Amylsolanin erhält, hat die Zusammensetzung:

$$C_{42}H_{32}(C_4H_5)(C_{10}H_{11})NO_{14} = C_{56}H_{49}NO_{14}.$$

Es ist den beiden vorigen Verbindungen sehr ähnlich.

Wegen Mangel an Material konnten die Versuche, womöglich ein drittes Aequivalent Wasserstoff durch ein Radikal zu ersetzen, nicht weiter fortgesetzt werden.

LVII.
Ueber das Verhalten des Japan-Camphers zu Schwefelsäurehydrat.

Von

J. Chautard.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 1.) p. 66.)

Durch frühere Untersuchungen*) habe ich gezeigt, dass der Campher mehrere isomere Zustände annehmen kann (Japancampher, Matricariacampher), die sich durch ihre optischen Eigenschaften gut charakterisiren.

Ich wollte nun versuchen, ob es nicht möglich sei, den gewöhnlich rechtsdrehenden Campher (Japancampher) in inactiven Campher umzubilden. Ein Versuch von de Lalande bot hierbei besonderes Interesse. Lalande behandelte Campher mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat bei 100° während einer Stunde, wobei sich der feste Campher, ohne Entwicklung von schwefliger Säure, in ein flüchtiges Oel verwandelte, das denselben Kochpunkt und dieselbe Dichte wie fester Campher hat, nur ein geringeres Drehungsvermögen als dieser besitzt. Dieses Oel verwandelt sich durch längeres Erwärmen mit Kali nahe bei 200° in ein krystallinisches Produkt, das vollständig identisch mit natürlichem Campher ist, nur ein schwächeres Rotationsvermögen als dieser und ein noch geringeres als das flüssige Oel besitzt.

Um die Ursache dieser Verschiedenheiten in den Cam-

---

*) Dies. Journ. LX, p. 139.

pherprodukten durch Analyse und optisches Verhalten genauer untersuchen zu können, machte ich folgende Versuche.

250 Grm. Japancampher wurden mit 1 Kilogrm. gewöhnlicher Schwefelsäure gemischt und auf 100° erwärmt, wodurch eine ziemlich dunkelgelbe Lösung entstand. Nach 1-, 2-, 4-, 6-, 8-stündigem Erwärmen im Wasserbade wurden Portionen der Lösung mit Wasser gefällt. Die zuerst erhaltenen Niederschläge waren schwach gefärbter Campher, die spätern Niederschläge aber Mischungen von Campher mit einem schwärzlichen Oele, dessen Menge in den am längsten erwärmten Portionen immer mehr zunahm. Der ausgeschiedene Campher verschiedener Portionen war in jeder Hinsicht identisch mit dem angewendeten, dagegen war das Rotationsvermögen des Oeles ein immer geringeres. Während des Versuchs entwickelte sich schweflige Säure und nach 12—13stündigem Behandeln erhielt man durch Wasser eine Fällung einer auf das polarisirte Licht vollständig inactiven Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit ist nach dem Waschen mit Kalilauge und Destillation über Chlorcalcium ganz farblos, besitzt einen schwachen aromatischen Geruch und siedet bei 240°. Der grössere Theil dieses Oeles destillirt bei dieser Temperatur über, während gegen das Ende das Thermometer rasch steigt. Die letzten Produkte wurden für sich gesammelt.

Die Dichte dieses Oeles ist 0,974 + 6°; es wird bei —10° nicht fest. In kochender Salpetersäure löst es sich unter Entwicklung von salpetriger Säure, Wasser fällt daraus ein weiches Harz, das löslich in Alkohol und unkrystallisirbar ist. Es entsteht bei dieser Reaction weder Campher, noch Camphersäure. Rauchende Schwefelsäure röthet das Oel, ohne sich damit zu verbinden.

Bei Schmelzung mit Kalihydrat ohne Luftzutritt während 6 Stunden erstarrt das Gemenge beim Erkalten und es kann dann eine gelbe, harzähnliche Masse abgeschieden werden, die bei vorsichtigem Destilliren keine Spur Campher giebt.

Das Oel gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$$C = 77{,}33, \quad H = 9{,}70.$$
$$C = 76{,}86, \quad H = 9{,}46.$$

Diese Werthe, so wie die direct bestimmte Dampfdichte 4,517, entsprechen der Formel:

$$C_{16}H_{12}O_2.$$

Ausser diesem Oele entsteht bei der Behandlung des Camphers mit Schwefelsäure noch ein kohlehaltiger, oft bedeutender Rückstand, den man mechanisch vom Niederschlag durch Wasser trennen kann, und am Boden der Retorte, in welcher man rectificirt, eine harzige Masse. Wenn ungefähr zwei Drittel der Flüssigkeit destillirt sind, steigt das Thermometer rasch. Diese letzten Produkte der Destillation gaben bei der Analyse folgende Werthe:

$$C = 78{,}25, \quad H = 10{,}29.$$
$$C = 78{,}82, \quad H = 9{,}88.$$

Diese Zusammensetzung nähert sich der des Japan-Camphers, sie weicht nur im Wasserstoffgehalt ab.

Um mich zu überzeugen, ob diese Flüssigkeit eine feste Verbindung ist, behandelte ich sie im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure. Es entwickelte sich noch etwas schweflige Säure. Nach 2stündigem Erwärmen auf die gewöhnliche Art gereinigt, gab das Oel bei der Analyse:

$$C = 77{,}23, \quad H = 9{,}76,$$

hatte also die Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{12}O_2.$$

Es war mithin die von Lalande untersuchte Substanz ein Gemenge von Campheröl und gewöhnlichem Campher, in welchem letzterer vorherrschte und folglich die Eigenschaften bedingte.

Das von mir untersuchte Oel ist ein neues, vollkommen bestimmtes Produkt, für welches ich den Namen *Camphren* vorschlage.

LVIII.

Notizen.

1) *Ueber die Anwendung des schwefelsauren Bleioxyds*

statt des Bleiweisses in der Spitzenfabrikation, so wie über die Anwendung desselben zur Darstellung schwer entzündlicher Gewebe und dessen Anwendung als neues chemisches Agens, macht H. Masson (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 13) pag. 663) folgende Mittheilungen.

Die Anwendung des Bleiweisses in der Spitzenfabrikation, zur Reinigung der beschmutzten Spitzen, ist für die damit beschäftigten Arbeiter, welche den Staub des Bleiweisses einathmen, sehr nachtheilig. Der Verf. hat sich deshalb bemüht, ein Ersatzmittel für das Bleiweiss zu suchen und in dem schwefelsauren Bleioxyd ein solches gefunden, welches alle verlangten Eigenschaften besitzt. Es wirkt auf den menschlichen Körper nur äusserst schwach ein und es wird kaum nöthig sein daran zu erinnern, dass man bei Bleivergiftungen schon lange die schwefelsauren Salze des Kali, Natrons oder der Magnesia als Gegenmittel giebt und um Bleivergiftung bei den Arbeitern, welche Bleiweiss darstellen, zu verhüten, diesen das Waschen der Hände und Ausspülen des Mundes mit schwach durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser empfiehlt.

Wöhler hat gezeigt, dass das schwefelsaure Bleioxyd in neutralem weinsauren Ammoniak löslich ist. Es löst namentlich bei 100° eine sehr grosse Menge des Bleisalzes auf. Ein in die warme Lösung des schwefelsauren Bleioxyds eingetauchtes Gewebe wird dadurch sehr schwer entzündlich; es verbrennt, wenn man es einige Zeit einer genügend hohen Temperatur aussetzt, vollständig unter Verbreitung eines stechend riechenden Rauches und Zurücklassung einer wenig voluminösen Asche. Da die Resultate jedoch nicht vollkommen genügend ausfielen, so versuchte der Verf. die Anwendung des Chlorcalciums,

dessen vorzügliche Eigenschaften zu Löschung von Feuersbrünsten er kürzlich bekannt machte, um mit diesem Salze auch Gewebe und Holz dem Feuer widerstehend zu machen. Um es jedoch als Präservativmittel benutzen zu können, musste ihm seine deliquescirende Eigenschaft genommen werden, und es gelang dies mit Hülfe der Beobachtung, dass die Doppelsalze im Allgemeinen weniger löslich in Wasser sind, als derjenige ihrer Bestandtheile, welcher es am meisten ist, ja dass die Löslichkeit oft eine geringere ist als diejenige des am mindesten löslichen Salzes. Mischt man daher concentrirte Lösungen der beiden Salze, welche sich vereinigen können, so entsteht fast immer ein krystallinischer Niederschlag des Doppelsalzes.

Löst man gleiche Gewichte von essigsaurem Kalk und von Chlorcalcium und lässt die Lösung langsam verdampfen, so erhält man ein wasserhaltiges Doppelsalz, das in schönen Krystallen sich ausscheidet. Diese Krystalle enthalten zehn Aequivalente Wasser und es kann ihre Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$CaCl + CaO, C_4H_3O_3 + 10HO.$$

Dieses Doppelsalz erleidet keine Veränderung an trockner oder an feuchter Luft. Die Krystalle verlieren über 100° ihr Krystallisationswasser, ohne jedoch zu schmelzen, und verändern sich an der Luft durchaus nicht.

Dennoch stellten sich der Anwendung dieses Doppelsalzes Schwierigkeiten entgegen, da Wasser es bei seiner Auflösung theilweise zersetzt. Alkohol ist ebenfalls nicht anwendbar. Dagegen lieferten Versuche mit Ammoniak vollkommen günstige Resultate. Das krystallisirte Doppelsalz löst sich in der Siedhitze vollständig in Ammoniak auf.

Um Zeuge *unverbrennlich* zu machen, genügt es, dieselben in diese Lösung einzutauchen und trocknen zu lassen; sie sind dann weder verbrennlich noch hygroscopisch.

Aber auch das Wasser kann trotz der theilweisen Zersetzung des Salzes als Lösungsmittel benutzt werden, nur ist bei seiner Anwendung viel Sorgfalt erforderlich.

2) *Analyse der Galle von Python tigris.*

Von einer 11 Fuss langen Pythonschlange wurden 2 Unzen Galle von J. Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, p. 91) untersucht. Dieselbe war dunkelgrün, eigenthümlich riechend, von saurer Reaction und zeigte unter dem Mikroskop nur einige Epithelien. Mit Salpetersäure gab sie nur schwaches Farbenspiel, dagegen wurde sie mit Zucker und Vitriolöl schön purpurfarbig. Die von Binder ausgeführte Analyse ergab nach Lehmann's Methode in 100 Theilen:

Wasser	90,42	
Gallens. Natron	8,46	
Fett	0,03	
Schleim etc.	0,89	
Chlornatrium etc.	0,2	(aus dem Verlust)

Die Asche betrug 1,21 p. C. und enthielt in ihrem löslichen Theil schwefelsaures, etwas kohlensaures Natron und Chlornatrium, im unlöslichen Theil Kalk- und Magnesia-Phosphat und sehr wenig Eisenoxyd. Kali war nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen, daher die Gallensäure als Natronsalz vorhanden war. Das letztere Salz, gereinigt, gab bei der Verpuffung mit kohlensaurem und salpetersaurem Baryt 6,04 p. C. Schwefel und die Gallensäure war daher wie in der Galle von *Boa anaconda* Taurocholsäure (Choleïnsäure).

---

3) *Rohrzucker im Wespenhonig.*

Nach H. Karsten (Pogg. Ann. C, 550) enthält der Honig in den Zellen der *Polybia apicipennis*, *Sauss.*, einer in den Tropengegenden Amerikas sehr verbreiteten Wespe, grosse Krystalle von Rohrzucker. Der Honig dieser Thiere ist sonst dem Honig der Bienen ähnlich und es entsteht die Frage, ob die Anwesenheit des Rohrzuckers, der noch nie im Honig der *Apis mellifera* beobachtet ist, von der Pflanzenspecies herrührt, aus welchem die *Polybia* den Nectar entlehnt, oder ob er ein Produkt der generisch ver-

schiedenen Organisationsverhältnisse der Wespen ist. — Weitere Untersuchungen über den Honig anderer Wespenarten könnten vielleicht Aufschluss darüber geben.

---

4) *Ueber Milchprüfung.*

In der Absicht, den Werth der Dörffel'schen Milchwaage zu prüfen, hat J. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, p. 57) eine Anzahl Milchsorten auf ihr spec. Gewicht und ihren Gehalt an festen Bestandtheilen untersucht, indem die Milch mit Sand vermischt bei 85° C. zur Trockne gebracht wurde. Die Resultate stimmen mit den analogen von Rohde in Eldena gut überein, aber mit denen von Struckmann (s. dies. Journ. LXVIII, p. 24) nicht. Die untersuchten Milchproben stammten von Kühen, die in Kreuzkloster mit Kartoffelschlempe und Klee oder Heu, in Veltheim mit Schlempe und Stroh gefüttert waren.

		Spec. Gew.		Proc. Gehalt.	Grade der Milchwaage.
Milch von Kreuzkloster. Entnommen aus den Milchgefässen, in denen die Milch unverfälscht auf den Markt kommt	Morgenm	1,0310	Mitte Novbr. Futter: Schlempe u. Klee.	12,3	16
	dgl.	1,0322		12,1	17
	dgl.	1,0326		12,2	17
	Abendm.	1,0330		12,7	17
	dgl.	1,0326		12,5	17
	dgl.	1,0326		12,4	17
Von frischmilchenden Kühen	Morgenm.	1,0334	Ende Decbr. Futter: Schlempe u. Heu.	11,5	17,5
	dgl.	1,0330		11,7	17
	dgl.	1,0326		11,5	17
Von altmilchenden Kühen	dgl.	1,0318		11,9	16,5
	dgl.	1,0310		11,6	16
	dgl.	1,0310		11,1	16
Milch von Veltheim, Morgenmilch		1,0322		11,8	17
	dgl.	1,0314		11,8	16,5
	dgl.	1,0322		12,1	17
	Abendmilch	1,0318		12,2	16,5
	dgl.	1,0322		12,2	17
Milch von Lehndorf, Morgenmilch		1,0326		12,2	17
Aus einem Milchladen in Braunschweig		1,0326		11,3	17
Abgerahmte Milch		1,0343		11,1	18
Mehr abgerahmt		1,0355		—	18,7

	Spec. Gew.	Proc. Gehalt.	Grade der Milchwaage.
Abgerahmte Milch	1,0338	11,0	17,7
dgl.	1,0347	10,7	18,0
Rahmartige Milch	1,0261	16,8	14
Milch, von der Polizei geliefert	1,0216	7,9	11,5
dgl.	1,0228	9,1	12,6
dgl.	1,0258	9,5	13,5

Auf Grund dieser Versuche räth der Verf., alle Milch, die nicht wenigstens 14° an Dörffel's Milchwaage anzeige, als zu stark mit Wasser verdünnt anzusehen. Denn der Fall, dass ein geringeres spec. Gewicht einem wirklich hohen Gehalt entspreche, wie bei der rahmartigen Milch, komme im Marktverkauf nicht vor. Wenn aber eine Milch abgerahmt und nachher von dem erlangten hohen spec. Gew. durch Zusatz von Wasser wieder auf ein geringeres gebracht sei, so könne dies Jedermann an ihrer blauen Farbe sogleich erkennen. Kommt endlich eine Milch unter 14° aus dem Kuheuter, so sollte der Verkauf solcher Milch aus gesundheitspolizeilichen Rücksichten verhindert werden, weil dann die Thiere entweder krank oder in schlechtem Ernährungszustande seien.

---

5) *Ueber Reactionen des Mangans u. s. w.*

macht Barreswil (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 13) p. 677) folgende Mittheilungen:

Reaction auf Mangan. Wenn man Manganüberoxyd mit syrupartiger Phosphorsäure oder mit einem sauren Phosphate zusammen erhitzt, so entwickelt sich Sauerstoff, während sich das Oxyd löst und die geschmolzene Masse eine prächtig violette Farbe annimmt, die um so tiefer ist, je mehr Mangan vorhanden war.

Nimmt man bei diesen Versuchen statt des Ueberoxyds ein Manganoxydulsalz, so bemerkt man nur die Entwicklung der Säure des Salzes und die geschmolzene Masse bleibt farblos.

Diese farblose Masse erhält aber sogleich eine violette Farbe, wenn man ihr nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure zufügt und von Neuem erwärmt; auch salpetersaure Salze und chlorsaures Kali bringen die Färbung hervor, jedoch ist bei letzterem Salze die Farbe vergänglicher. Das violette Produkt, welches sich unter diesen Umständen bildet, ist phosphorsaures Manganoxyd, es ist von dem Verf. in reinem Zustande dargestellt worden.

Arseniksäure verhält sich gegen Manganverbindungen wie die Phosphorsäure, da aber das arseniksaure Salz sich in der Wärme zersetzt, so müssen dabei einige Vorsichtsmassregeln beobachtet werden. Alle Erscheinungen bei diesen Reactionen hat der Vf. benutzt, um damit folgende Körper aufzufinden: Die Oxyde und Salze des Mangans, die salpetersauren, chlorsauren, phosphorsauren und die arsensauren Salze.

Ueberoxyde des Mangans. Um das Vorhandensein eines solchen Ueberoxydes nachzuweisen, bringt man in ein Porcellanschälchen einen Tropfen syrupdicker Phosphorsäure oder eine kleine Menge eines sauren Phosphats oder phosphorsauren Ammoniaks, und darauf ein kleines Stückchen der zu prüfenden Substanz, und erhitzt über der Weingeistflamme; es entsteht sogleich die violette Färbung, selbst wenn nur $^1/_{10}$ Milligrm. Substanz angewendet wird.

Manganoxydul. Man erhitzt in dem Schälchen die Phosphorsäure mit der zu prüfenden Substanz, z. B. mit schwefelsaurem Manganoxydul, wobei keine Färbung entsteht; sie wird aber sogleich hervorgebracht, wenn man nach Zusatz einer Spur Salpetersäure von Neuem erhitzt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist eben so gross, wie die der vorigen.

Salpetersaure Salze. Die beschriebene Reaction kann natürlich umgekehrt zur Entdeckung der Salpetersäure angewendet werden, die man auf diese Weise noch in einigen Zehntel-Milligrammen eines salpetersauren Salzes auffinden kann.

Chlorsaure Salze. Diese geben dieselbe Reaction, wie die salpetersauren Salze. Es entsteht auch mit diesen das gefärbte Sesquioxyd, das in dem Rückstand bleibende

Chlorür wirkt aber in der Folge weiter auf dasselbe ein, es verschwindet die Farbe, während sich Chlor entwickelt.

Phosphorsäure. Man löst die Substanz, z. B. den phosphorsauren Kalk der Knochen, in Salpetersäure, fügt eine Spur Manganoxydulsalz zu und verdampft vorsichtig, wobei die violette Färbung erscheint. Salpetersäure und Manganoxydulsalz allein gaben diese Färbung nicht, aber schon eine sehr geringe Menge des in einem Tropfen Salpetersäure gelösten Phosphats bringt sie hervor.

Arsenik. Die Arseniksäure verhält sich zu dem Manganoxydulsalz und der Salpetersäure wie die Phosphorsäure, nur zeigt sie den charakteristischen Unterschied, dass die dadurch hervorgebrachte Färbung im Feuer nicht so beständig ist, wie bei dem Phosphat, da die Arseniksäure sich in höherer Temperatur zersetzt.

Das in Phosphorsäure gelöste phosphorsaure Sesquioxyd kann ausserdem dazu dienen, die Gegenwart reducirender Elemente nachzuweisen, wie das Oxydul zur Erkennung oxydirender Körper dienen kann.

Die Gegenwart fremder Metalle hindert bei diesen Reactionen nicht, nur muss bei ihrem Vorhandensein eine grössere Menge Salpetersäure angewendet werden, wenn Metalle oder Metallverbindungen zugegen sind, welche die Fähigkeit besitzen, das Mangansesquioxyd zu reduciren.

---

6) *Ueber die Gegenwart von Fluor in den Mineralwässern*

von Plombières, Vichy und von Contrexéville macht J. Nicklès (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 15.) pag. 783) folgende Mittheilungen:

Alle drei Arten enthalten deutliche Mengen von Fluor, das in Form von Fluorüren darin vorhanden ist.

Das Wasser von Contrexéville ist reicher als das von Plombières, es bringt auf einem Plättchen von Bergkrystall mit blossen Augen deutlich sichtbare Aetzung hervor, während die gleiche Menge Wasser von Plombières

(4 Liter) dieses Plättchen nur so weit angreift, dass die Züge vorübergehend sichtbar werden.

Das an mineralischen Stoffen so reiche Wasser von Vichy enthält noch weniger Fluorüre, als die zuerst genannten beiden Mineralwässer; um das Fluor darin zu finden, müssen wenigstens 8 Liter Wasser angewendet werden.

Es ist nothwendig, bei Aufsuchung des Fluors in solchen Fällen die Anwendung des Glases und der gewöhnlichen Schwefelsäure zu umgehen. Zur Entwicklung der Fluorwasserstoffsäure können nur Säuren angewendet werden, welche frei von Fluor sind, und es muss die zu verwendende Schwefelsäure jedesmal zuvor mittelst Kieselsäure gereinigt werden.

---

7) *Ueber Wasserbildung mittelst Platinelektroden*

hat Bertin (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 24) p. 1273) folgende Mittheilung gemacht: Die Elektricität kann wie die Wärme dem gewalzten Platin die Eigenschaft ertheilen, Wasserstoff mit Sauerstoff allmählich oder unter Explosion zur Verbindung zu bestimmen. Wenn man durch Platinbleche, welche in angesäuertes Wasser tauchen, und die mit einer Glocke zum Sammeln des Gasgemischs überdeckt sind, den Strom von wenigstens 40 Elementen treten lässt, so detonirt die Mischung des Wasserstoffs und Sauerstoffs freiwillig, sobald die Glocke fast voll ist.

Bei einem weniger starken Strom findet keine Explosion der Mischung statt, aber durch die langsame Wiedervereinigung der Gase bleibt das Volum in der Glocke constant, obwohl die Zersetzung an den untersten Theilen der Elektroden fortwährend im Gange ist.

Wendet man statt des angesäuerten nur gewöhnliches Wasser an, so ist der Strom einer Säule von 50 Elementen zwar nicht fähig, die Detonation des Gasgemisches zu bewirken; aber die langsame Zersetzung wird sehr energisch und man sieht die Flüssigkeit in der Glocke schwanken, in Folge eines gestörten Gleichgewichts, welches zwischen der Zersetzung der Gase an dem untern Theile der Elektroden und der Wiedervereinigung an ihren obern Theilen eintritt.

Diese Erscheinungen beobachtet man auch mit Platinblechen, die auf Platindrähte gelöthet sind, gleichviel, ob ihre Oberfläche glatt oder platinirt ist.

LIX.
Ueber die geistige Gährung.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 14.) p. 702.)

Die grossen Aehnlichkeiten, welche die sogenannten Zuckerarten mit denjenigen neutralen Körpern besitzen, die man als polyatomische Alkohole betrachten kann, wie das Glycerin, der Mannit etc., brachten mich auf den Gedanken, zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, bei dem Glycerin, dem Mannit etc. dieselben Erscheinungen der Gährung, und besonders der geistigen Gährung hervorzurufen, wie bei den sogenannten Zuckerarten.

Die Versuche bestätigten dies. Es gelang mir, das Glycerin, den Mannit, das Dulcin, das Sorbin direct in Gährung zu versetzen und Alkohol und Kohlensäure aus ihnen zu bilden. Nur entwickelt sich bei der Gährung dieser Körper auch Wasserstoff und es ist dies eine Folge ihrer Zusammensetzung, in der sie sich von den sogenannten Zuckerarten dadurch unterscheiden, dass sie Sauerstoff und Wasserstoff nicht in dem Verhältniss enthalten, wie beide im Wasser vorhanden sind, sondern stets einen Ueberschuss an Wasserstoff zeigen, der ihnen vielleicht ihre grössere Stabilität verleiht. Ich habe ferner auch die Milchsäuregährung und die Buttersäuregährung bei einigen dieser Substanzen hervorrufen können.

Ist auch das Resultat dieser Versuche analog dem bei der geistigen Gährung der Zuckerarten, so sind doch die Bedingungen, welche sie hervorrufen, von denen sehr verschieden, welche bei Zucker nöthig sind. Es ist theils die dazu nöthige Zeit eine viel längere, theils wird die Gährung durch andere Agentien hervorgerufen (kohlensaurer Kalk und Caseïn). Andererseits geht der Bildung des Alkokols unter diesen Umständen nicht eine Umwandlung des Glycerins, Mannits etc. in sogenannten Zucker

voran. Diese Beobachtungen führten mich aber auch darauf, zu versuchen, ob diese von der Anwendung der Bierhefe so sehr verschiedenen Bedingungen vielleicht die alkoholische Gährung auch bei den sogenannten Zuckerarten, bei dem Milchzucker und den verschiedenen Substanzen, welche durch Säuren in Zucker umgewandelt werden, wie z. B. Gummi und Stärke, zur alkoholischen Gährung veranlassen. Die alkoholische Gährung bei Milchzucker, Gummi und Stärke ist nicht von einer Umwandlung dieser Körper in sogenannten Zucker begleitet; es scheint daher diese Gährung eine directe zu sein, ebenso gut wie die des Mannits und des Glycerins.

Alle diese Gährungserscheinungen treten bei einer Temperatur ein, die unter 50^0 liegt, sie erfordern mehrere Wochen, ja selbst mehrere Monate Zeit; es entsteht dabei nicht allein Alkohol, sondern gleichzeitig noch mehrere andere Verbindungen. Ausserdem ist zur Gährung nothwendig Wasser, die allgemeine Bedingung aller Gährungen, kohlensaurer Kalk und eine stickstoffhaltige, thierische oder ähnliche Substanz.

Ohne kohlensauren Kalk bildet sich unter den gewöhnlichen Umständen kein Alkohol aus Mannit, Glycerin etc. Bei Gährungsversuchen mit den eigentlichen Zuckerarten ist die Gegenwart von kohlensaurem Kalk nicht unumgänglich nothwendig; ist er aber vorhanden, so zeigt er einen Einfluss auf die Erscheinungen und vergrössert die Menge des gebildeten Alkohols. In diesen Versuchen scheint der kohlensaure Kalk auf die Weise zu wirken, dass er die Flüssigkeit, in welcher sich saure Produkte gebildet haben, neutral erhält und der Zersetzung des die Gährung erregenden stickstoffhaltigen Körpers, eine bestimmte Richtung giebt. Bei Gährungsversuchen mit Glucose konnte ich den kohlensauren Kalk durch eine grosse Anzahl anderer Körper ersetzen, welche dieselbe Rolle bei der Neutralisation spielen, wie z. B. durch die kohlensauren Erden, durch verschiedene metallische Carbonate und Oxyde und selbst durch reine Metalle, wie Eisen und Zink. Die meisten dieser Versuche wurden vergleichend mit Bierhefe angestellt.

Besondere Aufmerksamkeit richtete ich auf die Kenntniss des Fermentes. Dasselbe war im Allgemeinen Caseïn, es haben aber alle stickstoffhaltigen Körper ähnlicher Art dieselbe Wirkung. Meine hierüber gemachten Untersuchungen bestätigen frühere Versuche von Colin über die Rolle dieser Körper bei der alkoholischen Gährung des Zuckers. Keine anderen stickstoffhaltigen Substanzen, ausser den erwähnten, rufen dieselben Erscheinungen hervor.

Der Einfluss der stickstoffhaltigen Körper beruht auf ihrer Zusammensetzung, nicht auf ihrer Form; denn man erhält dieselben Veränderungen mit den verschiedensten Substanzen und besonders mit dem Leim, welcher jeder eigentlichen Structur entbehrt. Die Entwickelung besonderer Organismen ist durchaus nicht nothwendig. Man kann sie vermeiden, wenn man die Versuche bei Abschluss der Luft macht: die Gährung wird dadurch weder erschwert, noch verlangsamt. Es scheint daher die Ursache der Gährung in diesen Versuchen auf der chemischen Natur der Körper zu beruhen, welche die Rolle eines Ferments übernehmen können und auf den successiven Veränderungen, welche deren Zusammensetzung erleidet. Diese Veränderungen sind noch wenig bekannt, aber sie werden durch eine charakteristische Erscheinung bewiesen, welche sich nicht bei der Wirkung der Bierhefe auf den Zucker zeigt. Während sich der Mannit zersetzt, zersetzt sich auch die stickstoffhaltige Substanz, ohne zu faulen und verliert in Gasform fast ihren ganzen Stickstoff. Die Zuckerarten und die stickstoffhaltigen Substanzen zersetzen sich demnach gleichzeitig und üben einen gegenseitigen zersetzenden Einfluss auf einander aus.

Von welcher Art dieses Doppelphänomen ist und in welcher Beziehung es zu den Contactwirkungen steht, welchen letzteren die Wirkung der Bierhefe auf den Zucker so ähnlich ist, ist bis jetzt noch vollständig unbekannt. Nur wird man zur Annahme geführt, dass die Wirkung der stickstoffhaltigen Substanzen und selbst die der Bierhefe nicht von ihrer organischen Structur, sondern von ihrer chemischen Natur abhänge, ebenso wie die Wirkung des

Emulsin auf das Amygdalin, der Diastase auf die Stärke, des pankreatischen Saftes auf die neutralen Fette; oder wie sie stattfindet bei der Wirkung des Glycerins auf die Oxalsäure, der Schwefelsäure und electronegativer Körper auf Rohrzucker (Umwandlung), auf den Alkohol (Aetherification) und auf das Terpentinöl (isomere Modification). Die Wirkung der Diastase, des Emulsin, des pankreatischen Saftes konnte bis zu einem gewissen Punkte erklärt werden, weil diese Körper im Zustand der Auflösung wirken, bei der Hefe ist dies nicht der Fall. Aber die analoge, obgleich minder hervortretende Wirksamkeit der stickstoffhaltigen Substanz thierischen Ursprungs, selbst bei Mangel aller organischen Structur und ohne alle Bildung lebender Wesen, nähert die alkoholische Gährung den Gährungserscheinungen, welche durch das Emulsin, die Diastase und den pankreatischen Saft hervorgerufen werden.

Ich will nun nach einander die Versuche anführen, welche ich mit dem Mannit, Dulcin, Glycerin, Sorbin, Rohrzucker, der Glucose, dem Milchzucker, Gummi, Stärke und verschiedenen stickstoffhaltigen Körpern gemacht habe.

Nach allen angegebenen Thatsachen gehören die soeben genannten Körper ausser den beiden letzten zu einer Klasse organischer Verbindungen, welche nicht nur durch ähnliche Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten, sondern auch durch die speciellen Eigenschaften charakterisirt sind, sich unter dem Einflusse stickstoffhaltiger Fermente freiwillig zu zersetzen und Alkohol, Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure zu bilden. Diese Fähigkeit zu gähren, welche besonders ausgeprägt ist bei der Glucose, weniger bei dem Rohrzucker und noch weniger bei dem Milchzucker und dem Sorbin, ist immer um so schwieriger in Thätigkeit zu setzen, je grösser der Gehalt der Substanz an Wasserstoff ist, wie es bei dem Mannit, dem Dulcin und besonders bei dem Glycerin der Fall ist. Diese der Wärme und den Reagentien mehr widerstehenden Substanzen zeigen auch gegen die stickstoffhaltigen Fermente eine grössere Beständigkeit; aber die ähnlichen Umwandlungen, welche sie unter diesem Einflusse

erleiden können, rechtfertigen die Zusammenstellung mit den sogenannten Zuckerarten.

Wenn man bedenkt, dass alle diese ähnlichen Körper in den Pflanzengeweben in reichlicher Menge, frei oder verbunden, vorhanden sind und dass sie sich den unlöslichen Stoffen, welche das Gerüste derselben bilden, anschliessen, so dass die meisten Erscheinungen der Pflanzenphysiologie auf ihrer Umwandlung zu beruhen scheinen, so ist es leicht begreiflich, von welchem Interesse das Studium ihrer Reactionen ist. Die Metamorphosen, welche sie durch die Gährung erleiden, bieten ein ganz besonderes Interesse, wegen der Aehnlichkeit, welche zwischen diesen von der gewöhnlichen Affinität so verschiedenen Erscheinungen und den eigentlichen Lebenserscheinungen herrschen. Indem man diese Gährungen willkührlich leitet und mittelst derselben bestimmte chemische Umbildungen erzeugt, setzt man analoge Mechanismen in Thätigkeit, wie die sind, welche die Metamorphosen in den lebenden Wesen bewirken.

LX.
Ueber die Pyrogallussäure.

Von

Anton Rösing.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV, (No. 22.) p. 1149.)

(I. Abhandlung.)

Die reine Pyrogallussäure ist neutral, während die Säure des Handels sauer reagirt durch das Vorhandensein fremder Substanzen. Sie kann bei aller Vorsicht nicht ohne Veränderung sublimirt werden, ein Theil zersetzt sich und giebt Metagallussäure und es konnte deshalb nicht die Dampfdichte der Substanz bestimmt werden. Die trockne Pyrogallussäure erleidet bekanntlich keine Veränderung an

der Luft, während eine Lösung derselben sich sehr rasch braun und immer dunkler färbt und zuletzt eine braune und amorphe Substanz absetzt. Diese Zersetzung ist nicht zu verwechseln mit der, welche die Pyrogallussäure unter dem Einfluss der Alkalien erleidet, denn obwohl das Produkt noch nicht untersucht werden konnte, so überzeugte ich mich doch, dass die Veränderung auch in Luft stattfindet, welche durch Schwefelsäure gewaschen war. Es ist sehr bemerkenswerth, dass durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure alle Färbung der Pyrogallussäureauflösungen verschwindet.

Verdünnte und concentrirte Chlorwasserstoffsäure zeigt weder in der Kälte noch beim Sieden eine Einwirkung auf die Pyrogallussäure.

Bringt man auf die Krystalle der trocknen Pyrogallussäure concentrirte Schwefelsäure, so färben sich diese gelb und lösen sich nach und nach, beim Erhitzen der Lösung wird dieselbe schwarz. Mit rauchender Schwefelsäure giebt die Säure eine schwarze Lösung. Es ist dies keine einfache Auflösung, denn die Flüssigkeit giebt nach dem Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Filtriren ein Filtrat, welches Schwefelsäure und Baryt enthält. Es bilden sich Zersetzungsprodukte, unter welchen die Sulphopyrogallussäure noch nicht in hinlänglich reinem Zustande erhalten wurde.

Rauchende Salpetersäure wirkt lebhaft auf die Säure ein, das Gemenge erhitzt sich und färbt sich braun unter Entwickelung rother Dämpfe. Die Farbe wird allmählich heller und nach dem Verdampfen krystallisirt Oxalsäure.

Chlorgas reagirt ebenfalls sehr lebhaft auf die Pyrogallussäure, indem es diese schwarz färbt und sich Chlorwasserstoffgas entwickelt. Es bilden sich schwer zu trennende Chlorprodukte. Das Maximum des aufgenommenen Chlors beträgt ungefähr 27 p. C.

Trocknes Jod reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Pyrogallussäure, aber bei 200° scheint es dieselbe in einer zugeschmolzenen Röhre anzugreifen.

Giesst man wasserfreies Brom auf trockne Pyrogallussäure, so entsteht eine sehr lebhafte Reaction unter Ent-

wickelung von Bromwasserstoffsäure. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms bleibt eine schwere, gelbliche Masse zurück, welche sich beim Erhitzen auf Platinblech entzündet und mit grün gesäumter Flamme unter Zurücklassung von sehr viel Kohle abbrennt.

Diese Substanz gab die Analyse:

	I.	II.	Berechnet.
C	20,022	19,772	20,00
H	0,860	0,845	0,80
Br	66,100		66,00
O	13,018		13,20
	100,000		100,00

entsprechend der Formel: $C_{12}{}^{H_3}_{Br_3}O_6$.

Diese Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Wasser; in kochendem Wasser löst sie sich theilweise, während sich ein anderer Theil zersetzt. Sie ist löslich in Alkohol und in Aether. Die Lösung ist braun und besitzt deutliche saure Reaction. Die alkoholische Lösung giebt nach dem freiwilligen Verdunsten grosse und schöne Krystalle, die hellbraun sind und schiefe rhombische Prismen zu sein scheinen, sie enthält 2 Aequivalente Wasser. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure scheinen keine Wirkung auf diese Bromverbindung zu äussern, concentrirte Salpetersäure dagegen zersetzt sie lebhaft unter Entwickelung rother Dämpfe. Durch Ammoniak wird die Lösung der Bromverbindung sehr intensiv roth gefärbt, die Farbe geht an der Luft in braun über; Kali und Natron wirken ebenso.

Schwefelsaures Eisenoxydul ertheilt der Lösung der Bromverbindung eine sehr tiefe blaue Färbung ähnlich der schwefelsauren Indiglösung oder dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak. Die Empfindlichkeit dieses Reagens ist so gross, dass man es statt des Kaliumeisencyanürs zur Auffindung des Eisens benutzen könnte. Die blaue Flüssigkeit behält längere Zeit ihre Färbung an der Luft, endlich jedoch wird sie schwarz und setzt eine zähe Substanz ab, welche Krystallblättchen enthält, die unlöslich in kaltem Wasser, aber löslich in Alhohol sind.

Lässt man bei abgehaltener Luft, z. B. im Wasserstoffstrome trocknes Ammoniakgas über trockne Pyrogallus-

säure streichen, so zeigt sich keine Einwirkung. Nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks durch Wasserstoff bleibt eine Menge desselben zurück, welche bis zu 2 p. C. Ammoniak betragen kann, diese Quantität entweicht aber nach und nach im Vacuum und es bleibt unveränderte Säure zurück.

Wenn man zu einer Lösung der Pyrogallussäure überschüssiges Ammoniak zufügt, so färbt sich bekanntlich unter dem Einflusse der Luft die Flüssigkeit tief braun; nach freiwilligem Verdunsten hinterlässt dieselbe eine schwarze, amorphe Masse von harzähnlichem Ansehen. Dieses Produkt hat folgende Eigenschaften:

Es entwickelt beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk Ammoniak, ebenso, obwohl schwieriger, mit Kalilösung. Es löst sich in Alkohol und in Wasser mit so intensiv brauner Farbe, dass die Flüssigkeit statt der Sepia benutzt werden könnte. Die Lösung ist neutral und giebt Niederschläge mit einer grossen Anzahl von Metallsalzen, z. B. mit essigsaurem Blei, schwefelsaurem Kupferoxyd, Manganchlorür, schwefelsaurem Eisen, doppelt chromsaurem Kali, Kalkwasser. Der Bleiniederschlag ist stickstoffhaltig.

Viele Analysen haben gezeigt, dass dieses braune Produkt eine veränderliche Zusammensetzung hat und deshalb keine Formel dafür gegeben werden kann. Jedoch steht fest, dass die Hauptreaction in einer Oxydation unter Aufnahme von Stickstoff besteht und, wie mir scheint, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Wasserstoff.

Mehrere Versuche, den Aether der Pyrogallussäure darzustellen, lieferten negative Resultate. Entgegen der bisherigen Annahme fand ich, dass die Pyrogallussäure die Kohlensäure nicht austreibt aus den Carbonaten von Kalk, Ammoniak etc. und eben so wenig aus den Bicarbonaten. Es färbt sich aber die Pyrogallussäurelösung mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis an der Luft allmählich braun.

Die Pyrogallussäure reducirt ausser den edlen Metallen auch das Kupfer aus der Trommer'schen Zuckerprobeflüssigkeit und verhält sich gegen diese wie Glucose. Sie verbindet sich mit verschiedenen Metalloxyden, die

Verwandtschaft der Verbindung zum Sauerstoff der Luft erschwert aber ihre Darstellung sehr; auch mit gewissen organischen Substanzen, wie mit Leim und Caseïn, vereinigt sie sich.

Wird ein Gemisch von Pyrogallussäure mit Stearinsäure während 36 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzt, so entsteht eine krystallisirte Verbindung, von welcher man aber dennoch die überschüssige Stearinsäure trennen kann.

Obwohl nun viele dieser Versuche noch nicht gehörig durchgeführt sind, so glaube ich doch im Allgemeinen schliessen zu können, dass die Pyrogallussäure keine wahre Säure ist; sie nähert sich am meisten dem Orcin und theilt mit diesem seine schnelle Veränderlichkeit an der Luft und durch Basen. Wie dieses absorbirt sie Ammoniak und giebt es in der Leere wieder ab und verwandelt sich durch wässriges Ammoniak in einen stickstoffhaltigen neutralen Körper.

Diese Vergleichung kann ausgedehnt werden auf die Entstehung beider Körper:

$$\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}}.$$

$$\underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Pyrogallussäure.}}.$$

Hiernach wäre es vielleicht gut, das Wort Pyrogallussäure durch *Pyrogallin* oder einfacher durch *Gallin* zu ersetzen; es würde dann das braune stickstoffhaltige Produkt *Pyrogalleïn* oder Galleïn, analog dem Orceïn, genannt werden.

Auf der andern Seite aber zeigt die Pyrogallussäure auch Aehnlichkeit mit einigen Brenzsäuren, besonders mit der Pyromeconsäure und es wäre nicht unmöglich, diese Körper zu einer Gruppe zu vereinigen. Man hätte alsdann:

$$\underbrace{C_7H_2O_7}_{\text{Meconsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_5H_2O_3}_{\text{Pyromeconsäure.}}$$

$$\underbrace{C_8H_4O_{10}}_{\text{Weinsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_6H_4O_6}_{\text{Brenztraubensäure.}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_4O_{14}}_{\text{2 Aeq. Meconsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Comensäure.}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itaconsäure etc.}}$$

Diese vier Brenzsäuren, deren Darstellung ähnlich wie die der Pyrogallussäure ist, haben mehrere Eigenschaften mit letzterer gemein, unter andern diejenige, sich mit Eisensalzen schnell roth zu färben.

Vorstehende Arbeit ist unter der Leitung von Dumas ausgeführt worden.

LXI.

Ueber das Cyclamin.

Von

S. de Luca.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV, (No. 14.) p. 723.)

(I. Theil.)

Die Wurzel des *Cyclamen europaeum**) hat bekanntlich eine plattgedrückte kuchenförmige Gestalt, ist äusserlich braun gefärbt, im Innern weiss und ist mit schwärzlichen Würzelchn versehen. Die Pflanze wird in Frankreich wegen ihrer schönen purpurfarbenen Blüthen cultivirt. Ihre Knollen enthalten einen gährungsfähigen Zucker, Stärke,

*) Die Wurzel enthielt im Mittel 80 p. C. Wasser und gab 0,5 p. C. Asche, welche nach Ubaldini Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Kiesel säure, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd und keine Spur von Mangan und Thonerde enthielt.

Gummi und scharfe, giftigwirkende Stoffe. Der Saft derselben ist sauer und besitzt einen ausserordentlich scharfen und stark zusammenziehenden Geschmack. Ich habe wegen dieser Eigenschaften die Knollen untersucht und gebe in diesem ersten Theil meiner Arbeit die Beschreibung eines daraus ausgezogenen giftigen Stoffes, den ich *Cyclamin**) nennen will.

Es wurden 4 Kilogrm. Knollen des *Cyclamen europaeum* verwendet, die nach der Abwaschung mit destillirtem Wasser und Zerschneiden mit 4 Litre rectificirtem Alkohol ausgezogen wurden. Das Ganze wurde während 45 Tagen an einem nicht vom Lichte getroffenen Orte aufbewahrt, nach dieser Zeit wurde der Alkohol decantirt. Dieselben Knollen wurden alsdann zerrieben und in derselben Flasche mit 3 Litre Alkohol behandelt und nach Verlauf von einem Monat derselbe abgepresst. Der Rückstand besass noch schwach scharfen Geschmack; er wurde zerrieben und mit 2 Litre Alkohol in eine Flasche gebracht. Nach 20 Tagen wurde der Alkohol abgepresst. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden vereinigt, filtrirt und darauf der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Der erhaltene Rückstand war gelatinös, er wurde zur Trockne bei Abhaltung des Lichts im Wasserbade abgedampft und mit kaltem rectificirten Alkohol erschöpft.

Die alkoholischen Flüssigkeiten von dieser letzten Behandlung wurden vereinigt und filtrirt und zum freiwilligen Verdampfen während 40 Tagen im Kellerraum aufbewahrt. Nach dieser Zeit hatte sich am Boden der Schale eine weissliche, amorphe Masse, in Form kleiner Klümpchen abgeschieden. Diese Substanz wurde mehrmals mit kaltem Alkohol gewaschen und dann in kochendem Alkohol gelöst. Die alkoholische Flüssigkeit setzt beim Erkalten das Cyclamin immer in derselben Form von amorphen Anhäufungen ab. Nach dem Trocknen in der

*) Derselbe ist bereits vor langer Zeit von Saladin entdeckt und unter dem Namen Arthanitin beschrieben worden (*Ann. de chim. med. t. VI, p. 417*). D. Red.

Leere über Schwefelsäure und unter Abhaltung des Lichtes zeigt es folgende Eigenschaften.

Es ist amorph, weiss, geruchlos, undurchsichtig, zerreiblich, leicht, es reagirt neutral. An feuchter Luft vergrössert es sein Volumen, indem es eine grosse Menge Wasser absorbirt. Mit kaltem Wasser zusammengebracht nimmt es eine gewisse Durchsichtigkeit an und erhält das Ansehen einer sehr klebrigen Gallerte. Durch freiwilliges Verdampfen der kalt bereiteten alkoholischen Lösung oder durch Erkalten der heiss bereiteten Lösung setzt es sich in Form kleiner, amorpher, weisser Klümpchen ab, welche sich im directen Licht bräunen. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, die Lösung schäumt wie Seifenwasser und gerinnt wie Albuminlösung bei 60 — 75°. Beim Erkalten und nach 2—3tägigem ruhigen Stehen löst sich der coagulirte Theil wieder in der Mutterlauge und kann durch Wärme aufs Neue zum Gerinnen gebracht werden. Das Cyclamin enthält keinen Stickstoff und löst sich schon bei wenig erhöhter Temperatur in grosser Menge in Alkohol; es ist frei von Phosphor und von Schwefel und verbrennt auf Platinblech ohne Rückstand. Seine wässrige Lösung färbt sich nicht mit Jod, selbst nicht nach der Coagulation, reducirt nicht weinsaures Kupferoxyd-Kali und kann durch Bierhefe nicht im Gährung gebracht werden.

Die wässrige Lösung des Cyclamin absorbirt leicht Bromdampf und gerinnt, ohne sich zu färben, wenn nicht überschüssiges Brom vorhanden ist; ähnlich wirkt das Chlor.

Durch Synaptase erleidet es bei 30—35° eine Spaltung, es entsteht Glucose, welche das Kupfersalz reducirt und unter Kohlensäure- und Alkoholbildung gährt. Von Essigsäure wird es in der Kälte gelöst, die Lösung gerinnt nicht in der Wärme. Kalte Chlorwasserstoffsäure löst es ebenfalls, coagulirt es aber bei 80° unter Bildung von Glucose. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Cyclamin anfänglich gelb, dann bleibend violettroth. Diese Färbung verschwindet durch Zusatz von überschüssigem Wasser, während gleichzeitig ein weisser Niederschlag entsteht. Quecksilberchlorid ist in der Kälte ohne Wirkung

auf die wässrige Lösung des Cyclamin, während dieselbe von Gallussäure coagulirt wird. Von Salpetersäure wird es selbst in der Kälte angegriffen, es entstehen saure Produkte, welche sich mit Alkalien verbinden, bei verschiedener Concentration der Säure entstehen aber verschiedene Produkte und in der Wärme tritt eine sehr energische Wirkung ein. Mit schmelzendem Kali entwickelt das Cyclamin Wasserstoff, während sich eine in Wasser wenig lösliche Säure bildet. Der Geschmack des Cyclamins wird nach einigen Augenblicken ganz besonders scharf, es greift den Schlund an. Es ist in der Wärme ohne Zersetzung löslich, in Glycerin, absolutem Alkohol, Holzgeist und in den Alkalien. Von den verschiedenen Alkoholen wird es in geringer Menge auch in der Kälte gelöst. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpenthinöl und ätherische Oele lösen es nicht auf. Die Analyse des Cyclamin gab folgende Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff	54,55	54,54
Wasserstoff	9,11	9,12

Die Wirkung des Saftes aus den Knollen des Cyclamen oder die Wirkung des Cyclamin selbst ist eine sehr bemerkenswerthe. Als Saft in den Magen eines Kaninchens gebracht wurde, bewirkte dieser selbst bei Dosen von 10 bis 20 Grm. nicht den Tod des Thieres. Schweine fressen ja bekanntlich die Wurzelknollen, dagegen wirkt der Saft auf kleine Fische giftig, schon 1 C. C. des Saftes auf 2 bis 3 Litre Wasser.

Weitere Versuche stellte Bernard an; er verwendete dazu den Saft zweier Knollen, der seit drei Tagen ausgepresst worden war und injicirte denselben in die Lunge und in das Zellgewebe, um zu sehen, ob der wirksame Stoff des Saftes in diesen Organen Aehnlichkeit mit dem Curari zeigt. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende: 1) Beim Injiciren von 2 Grm. in den Kropf eines grossen Grünfinken starb dieser sehr rasch. 2) Beim Einspritzen von 4 Grm. in die Tracheen eines Kaninchens starb dieses in 10 Minuten unter Convulsionen. 3) 1 Grm. Flüssigkeit unter die Haut eines Grünfinken gebracht be-

wirkte dessen Tod nach 20 Minuten unter Convulsionen. 4) Ein Frosch, welchem 2 Grm. der Lösung unter die Haut gebracht wurden, starb nach einer halben Stunde. Das Herz schlug nicht mehr, die Nerven und Muskeln waren sehr wenig reizbar, die Gedärme waren beträchtlich aufgebläht und ausgespannt durch Gase.

Diese Versuche zeigen, dass der wirksame Stoff, welcher in den Knollen des Cyclamen enthalten ist, beinahe wie das Curari auf den thierischen Organismus wirkt, nur etwas weniger energisch als letzteres. Die wässrige Lösung des Cyclamin wirkt auf ähnliche Weise.

Die giftige Wirkung des Cyclamins oder des Saftes von Cyclamen wird fast wie beim Gifte des Curare aufgehoben durch Brom. Es sind im Laboratorio Bernard's auch hierüber Versuche angestellt worden, welche Folgendes ergaben: 1) Man hat unter die Haut eines Frosches 1 C. C. der wässrigen Lösung des Cyclamins gebracht, wodurch dieser nach 5 Minuten starb. 2) Ein zweiter Frosch, der eben so behandelt wurde, nur dass man bei ihm eine mit Bromdampf gesättigte wässrige Cyclaminlösung anwandte, starb nach $3^1/_2$ Stunden. 3) Unter die Haut eines andern Frosches brachte man 2 C. C. Cyclamensaft, worauf dieser nach 20 Minuten starb. 4) Dieselbe Menge eines mit Bromdampf gesättigten Saftes bewirkte erst nach 4 Stunden den Tod.

Das Cyclamin schliesst sich, durch seine Eigenschaft zu coaguliren, dem Albumin an; durch die Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung zu zersetzen, nähert es sich dem Mannit, und wegen des Schäumens beim Bewegen seiner wässrigen Lösung scheint es dem Saponin ähnlich zu sein. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser nach der Coagulation kann es verglichen werden mit einigen organischen Kalksalzen, wegen seiner Wirkung auf den thierischen Organismus verhält es sich wie das Curare, und endlich zeigt es durch seine Spaltungsfähigkeit Eigenschaften des Salicins und Populins.

Die wässrige Lösung des Cyclamins zeigte im Biot'schen Apparat ein schwaches Rotationsvermögen nach links.

LXII.
Bestimmung des Morphins im Opium.

Von

Fordos.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 24.) p. 1256.)

Der Gehalt verschiedener Opiumsorten des Handels an Morphin schwankt zwischen 0 und 14 p. C. und ist im inländischen Opium noch grösser. Es ist deshalb von Interesse, den Gehalt an diesem wirksamen Alkaloide bestimmen zu können. Alle bisher angegebenen analytischen Methoden sind aber für die Praxis zu umständlich und liefern ungenügende Resultate. Ich beschreibe im Folgenden eine Methode der Bestimmung des Morphins, welche leichter auszuführen ist und ein genaueres Resultat liefert.

15 Grm. in dünne Scheiben zerschnittenes Opium weicht man unter öfterm Umschütteln in 60 Grm. Wasser ein und reibt nach 24 Stunden das Ganze in einem Mörser möglichst fein. Darauf filtrirt man durch ein kleines Filter ab, wäscht, wenn die Flüssigkeit abgelaufen ist, mit 15 Grm. Wasser nach, mit welchem zuvor der Mörser und die Digerirflasche ausgespült wurden. Dieses Waschen wiederholt man ein zweites und drittes Mal, immer mit 10 Grm. Wasser. Das Opium ist alsdann genügend ausgezogen.

Mit einem Drittel der erhaltenen Flüssigkeit bestimmt man die Menge Ammoniak, welche zur Fällung des Morphins nothwendig ist, indem man das Ammoniak tropfenweise aus einer graduirten Bürette zugiesst und in dem Augenblicke aufhört, in welchem die Flüssigkeit schwachen ammoniakalischen Geruch zeigt. Die verbrauchte Menge Ammoniak wird notirt.

Die Bestimmung des Morphins in den 2 andern Drittheilen der Flüssigkeit, welche 10 Grm. Opium repräsentirt, geschieht auf folgende Weise. Man versetzt die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum 85procentigen Alkohol

und doppelt so viel Ammoniak, als der erste Versuch erforderte. Es ist nöthig, einen geringen Ueberschuss an Ammoniak zuzusetzen, um eine vollständige Ausscheidung des Morphins zu erzielen. Man schüttelt die Flüssigkeit um und überlässt sie sich selbst in einem gut verschlossenen Kolben. Bald setzen sich daraus Krystalle ab; die einen, in Form feiner wenig gefärbter Nadeln, sind Narcotin, die andern, in Form von grössern und mehr gefärbten Prismen sind Morphin. Nach 2 oder 3 Tagen schüttelt man die Flasche aufs Neue und überlässt sie während einiger Stunden wieder der Ruhe, um das Morphin vollkommen absetzen zu lassen. Darauf sammelt man die Krystalle auf einem kleinen Filter und wäscht sie mit 15—20 C. C. sehr schwachem Alkohol ab, der auf 40° erwärmt worden ist; es wird dadurch die Mutterlauge und die färbende Substanz entfernt. Auf dem Filter bleiben die wenig gefärbten Krystalle des Morphins und die farblosen Narkotinkrystalle zurück. Nun lässt man das Filter auf dem Trichter selbst trocknen und übergiesst dasselbe dann mit 10 C. C. reinem Aether und auf zwei Mal mit 10 — 15 C. C. Chloroform. Die Narcotinkrystalle lösen sich augenblicklich im Chloroform auf, während das Morphin zurückbleibt. Nachdem man durch Abwaschen mit 15 C. C. Aether die letzte Spur von Chloroform und von Narcotin entfernt hat, lässt man das Filter trocknen und wägt die Morphinkrystalle, welche sich sehr gut lostrennen lassen.

Durch diese Behandlung des Opiums mit Wasser löst sich sehr leicht alles Morphin, welches als Salz vorhanden ist, dagegen löst sich nur wenig vom Narcotin und von den färbenden und harzigen Substanzen des Opiums. Durch Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung würde man einen unreinen Niederschlag von Morphin, Narcotin und färbenden Substanzen erhalten, während durch Zusatz von Alkohol die Fällung der Alkaloide verlangsamt und ihnen Zeit gegeben wird, sich in krystallinischer Form auszuscheiden; andererseits erhält der Alkohol die färbenden und harzigen Bestandtheile in Auflösung, so dass man

wenig gefärbte Krystalle erhält. Endlich ist das Waschen des Morphins mit Chloroform eine sehr einfache Operation und entfernt alles Narcotin vollständig.

LXIII.

Ueber neue Derivate des Salicyls und einige Jodüre organischer Radikale.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 24.) p. 1252.)

Wenn man Bittermandelöl in geschlossenen Gefässen mit Chloracetyl behandelt, so bildet sich, wie neuerlich Bertagnini zeigte, Zimmtsäure nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + \underbrace{C_4H_3ClO_2}_{\text{Chloracetyl.}} = ClH + \underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}}$$

Es ist dies dieselbe Zersetzung, wie sie die Zimmtsäure unter dem Einflusse von Alkalihydrat erleidet:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{C_{14}H_5O_3, KO}_{\text{Benzoës. Kali.}} + \underbrace{C_4H_3O_3, KO}_{\text{Essigs. Kali.}} + 2H$$

Analyse und Synthese zeigen demnach, dass die Zimmtsäure eine gepaarte Säure ist, welche die Elemente der Benzoësäure und der Essigsäure enthält und aus diesen reproducirt werden kann unter Mitwirkung von Wasser.

Die Cumarinsäure zeigt in Hinsicht auf das Salicylhydrür analoge Beziehungen wie die Zimmtsäure zum Bittermandelöl. Ich hoffte durch eine ähnliche Reaction die Säure darstellen zu können, meine Versuche schlugen aber fehl.

Der Salicylwasserstoff wird lebhaft von Chloracetyl in der Wärme angegriffen; es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff und man erhält eine prächtig krystallisirte

Substanz, die aber gegen meine Voraussetzung vollkommen neutral war. Sie ist nicht löslich in schwacher Kali- oder Ammoniaklösung, und wird in der Wärme nicht einmal von festem Kalihydrat oder von wasserfreiem Baryt angegriffen, auch von einer kochenden alkoholischen Kalilösung nicht verändert.

Diese in Wasser unlösliche Verbindung löst sich in sehr geringer Menge in kaltem Alkohol, ist dagegen in kochendem Alkohol in viel grösserer Menge löslich und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in schönen Nadeln ab. Die Substanz wird von Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure sehr lebhaft angegriffen und giebt damit verschiedene Substitutionsprodukte, welche sehr schön krystallisiren.

Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

1) 0,302 Grm. gaben 0,131 Wasser und 0,730 Kohlensäure.

2) 0,295 Grm. gaben 0,130 Wasser und 0,711 Kohlensäure, oder in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	65,91	65,72
Wasserstoff	4,81	4,89
Sauerstoff	,	,

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{18}H_8O_6,$$

welche in 100 Theilen erfordert:

C_{18}	108	65,85
H_8	8	4,78
O_6	48	29,37
	164	100,00

Diese Substanz hat also eine identische Zusammensetzung mit der Cumarinsäure, besitzt dagegen nicht die Eigenschaften der letzteren und ist ein neues Beispiel von Isomerie.

Ich bezeichne sie mit dem Namen *Acetosalicyl.*

Unter derselben Bedingung bildet sich die Benzoësäure mit Chloracetyl und ein anderer isomerer Körper, die Acetobenzoësäure, welche sich unter Mitwirkung des

Wassers in Essigsäure und wasserhaltige Benzoësäure spaltet.

Das Acetosalicyl ist ein Körper von auffallender Beständigkeit: es verändert sich nicht, wenn es über dunkel rothglühenden Aetzbaryt geleitet wird und der destillirte Körper zeigt dieselben Eigenschaften und die ursprüngliche Zusammensetzung.

0,327 Grm. gaben bei der Analyse 0,142 Wasser und 0,792 Kohlensäure oder:

Kohlenstoff	66,05
Wasserstoff	4,82

was mit der Zusammensetzung des Acetosalicyls vollkommen übereinstimmt.

Schon in einer frühern Abhandlung über die Benzoyl- und Salicylverbindungen (dies. Journ. XXXV, pag. 82 und XXXVI, pag. 421) zeigte ich, dass durch Reaction des Chlorbenzoyls auf Salicylwasserstoff eine ähnliche sehr schön krystallisirende Verbindung entsteht, deren Bildung man bei trockner Destillation des benzoësauren Kupferoxyds beobachtet und welche unter dem Namen Parasalicyl bekannt ist.

Die Chlorüre von Cumyl, Anisyl, Succinyl verhalten sich ähnlich und bilden analoge Verbindungen, die ich mit dem Namen Cumosalicyl, Anisosalicyl und Succinosalicyl belegen will. Sie sind vollkommen neutral und ganz ähnlich dem Acetosalicyl.

Die Chlorüre der organischen Radikale geben bei der Reaction auf Salicylwasserstoff vollkommen neutrale Verbindungen, die den zusammengesetzten Aetherarten vergleichbar sind. Die Neutralität dieser Produkte ist eine sehr auffallende Thatsache, welche schwer zu erklären ist, wenn man bedenkt, dass das Bittermandelöl, eine vollkommen neutrale Substanz, unter denselben Bedingungen zur Entstehung saurer Verbindungen Veranlassung giebt.

Die durch wechselseitige Einwirkung des Salicylwasserstoffs und der organischen Chlorüre erhaltenen Verbindungen entsprechen, wie man sieht, den eigenthümlichen

Produkten, welche Gerhardt bei der wechselseitigen Einwirkung dieser Chlorüre auf salicylsaures Methyl oder Aethyl erhielt. Die Salicylverbindung und das complementäre Produkt Acetyl, Benzoyl, Cumyl scheinen sich nicht blos neben einander zu lagern, wie dies bei der Bildung der Acetobenzoësäure oder der Cumobenzoësäure der Fall ist, sondern scheinen sich auf eine so vollkommen innige Weise zu verschmelzen, dass ihre Eigenthümlichkeiten vollkommen in dem Produkt verschwinden, welches durch gegenseitige Einwirkung der zusammengebrachten Körper entsteht. Es ist dies ganz dem entgegengesetzt, was man bei den Aethern, den Fetten, Amiden und vielen andern Körpern bemerkt, die fähig sind, durch eine einfache Aufnahme von Wasser die Körper zu reproduciren, welche durch ihre wechselseitige Einwirkung zu ihrer Bildung Veranlassung gegeben haben. Das Chlorcyan giebt bei seiner Einwirkung auf salicyligsaures Kali Salicylcyanür, einen Körper von sehr schwach basischen Eigenschaften, der die vollständigste Isomerie mit Isatin zeigt, aber in seinen Eigenschaften ganz von demselben abweicht.

Schliesslich erwähne ich noch die Existenz von Jodüren organischer Radikale aus der Essigsäuregruppe, welche analog sind den Chlorüren und Bromüren, welche diese Radikale eingehen. Diese Verbindungen entstehen bei der Destillation von Jodphosphor mit sorgfältig getrocknetem essigsauren, buttersauren oder valeriansauren Kali. Man erhält bräunliche, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche durch wiederholte Destillation über Quecksilber fast vollständig entfärbt werden.

Das Acetyljodür siedet zwischen 104 und 105°, ist sehr dicht und sinkt in Wasser unter; es wird durch Wasser in Essigsäure und Jodwasserstoffsäure zerlegt und giebt mit Alkohol unter lebhafter Einwirkung Essigäther.

Das Butyryljodür siedet zwischen 146 und 148°, das Valeryljodür bei 168°. Beide Flüssigkeiten sind schwerer als Alkohol und werden von Wasser auf ähnliche Weise wie die Acetylverbindung zersetzt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wird ausgedrückt durch folgende Formeln:

$C_4 H_3JO_2$ Acetyljodür.
$C_8 H_7JO_2$ Butyryljodür.
$C_{10}H_9JO_2$ Valeryljodür.

LXIV.
Ueber die Zusammensetzung des Leders.

Von

Payen.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 20.) pag. 933.)

Schon bei meinen Untersuchungen über die Stärke und die Cellulose machte ich die Beobachtung, dass diese Substanzen wesentlich verschiedene Eigenschaften annehmen durch einfache Aenderung in der Anordnung ihrer Theilchen.

Auf ähnliche Erscheinungen kam ich bei Untersuchung eines Ochsenleders, an welchem sich nachweisen liess, dass seine Dichtigkeit abhängig ist von 2 Verbindungen, welche in demselben Gewebe durch Einwirkung des Gerbstoffs entstanden sind.

Die eine dieser Gerbstoffverbindungen lässt sich leicht auflockern und löst sich in ammoniakalischem Wasser, während die andere dadurch nicht angegriffen wird und ihre fibröse Structur behält.

Vergleichende Analysen, welche ich auf diese Beobachtung hin mit Billequin gemeinschaftlich ausgeführt habe, zeigten, dass nach den gewöhnlichen Regeln gegerbte Rinderhäute, von welchen die einen 8 — 12 Monate, die andern fast 7 Jahre in Gruben mit Lösung von Eichenrindengerbstoff in Berührung waren, einen Ueberschuss von Gerbstoff enthalten, welchen reines Wasser auszieht.

Leder, welches durch 7 Jahre langes Liegen in Gruben bereitet worden war, gab 6,469 p. C. lösliche Bestandtheile an Wasser ab und diese enthielten 1,548 p. C. Stickstoff.

Ein von Herrn Ogereau gut gegerbtes Leder enthielt 8,09 p. C. lösliche Bestandtheile und diese 2,8 p. C. Stickstoff. Gewöhnliches Pariser Leder gab 7,37 p. C. lösliche Stoffe und diese 3,98 p. C. Stickstoff. Der Gehalt an überschüssigem Gerbstoff und die lösliche stickstoffhaltige Substanz ist in den zwei letzten Ledersorten geringer, als in der ersten und scheint daher proportional der Dauer des Gerbens zu sein.

Die drei Lederproben zeigten folgenden Gehalt an fasriger Masse, welche der Einwirkung des Wassers und des Ammoniaks widersteht. Das 7jährige Leder 58,88 p. C. (Mittel aus 2 Versuchen 58,76 und 59). Die zwei andern Lederproben 46,60 und 48,80. Diese Mengen, welche in directem Zusammenhange mit der Dauer des Gerbens stehen, scheinen abzuhängen von einem stufenweisen Verluste des lockern Bestandtheils der Haut, welcher mit Gerbstoff eine in Ammoniak lösliche Verbindung bildet.

Der Stickstoffgehalt und Aschengehalt in den 3 Ledersorten war folgender:

	1.	2.	3.
Stickstoff	13,272	12,235	13,59
Asche	0,733	0,669	0,606

Die Unterschiede in dem Stickstoffgehalt der Ledersorten sind gering und stehen in keinem Verhältniss zur Dauer des Gerbens. Es scheint daraus zu folgen, dass die Sättigung der resistenten Substanz mit Tannin lange vor der gewöhnlich angenommenen Zeit des Gerbens vollendet ist. In diesem Falle ist es die Menge der fasrigen Substanz und nicht der Grad der Gerbung, welcher die Verschiedenheit in den vielerlei Ledersorten bedingt.

Es wurde deshalb diese Substanz und der ganze Stick stoffgehalt der Haut bestimmt und durch Differenz die Menge des in Ammoniak löslichen Theils und sein Stickstoffgehalt gefunden. Es enthielt:

	1.	2.	3.
Widerstehende fasrige Substanz	58,88	46,60	48,80
Lösliche Substanz	41,12	53,40	51,20
	100,00	400,00	100,00

Ist die lösliche Substanz durch Ammoniak während des Lösens und Verdampfens nicht verändert worden, so hätte man sie im getrockneten Rückstande wiederfinden müssen; der Versuch ergab jedoch:

	1.	2.	3.
	18,46	29,77	28,75
statt	41,12	53,40	51,20
Differenz oder Verlust	22,66	23,63	34,42

Diese beträchtlichen Abweichungen können ihren Grund in der Veränderlichkeit der gelösten Substanz durch Ammoniak, Wasser und Wärme haben. Es folgt dies offenbar aus der Analyse der Verdampfungsrückstände der gelösten Substanz, verglichen mit der Zusammensetzung des ganzen Leders und seines wiederstehenden Theiles.

Diese 3 Rückstände der Ledersorten enthielten:

	1.	2.	3.
Stickstoff	5,112	6,006	7,151

Die Abweichung im Stickstoffgehalte fällt daher zusammen mit dem Gewichtsverluste. Wir haben aber gezeigt, von welcher Wichtigkeit dieser letzte Verlust ist. Um die Abweichung im Stickstoff zu beweisen, war es nothwendig, dieses Element in der Haut zu bestimmen, abgerechnet den im fasrigen Theil enthaltenen Stickstoff, und durch Differenz die Menge zu bestimmen, welche die gelöste Substanz enthält, und diese endlich zu vergleichen mit der direct gefundenen Quantität.

		Stickstoff.
Das Leder No. 1. enthielt		12,7680
Davon abgezogen den Stickstoff der widerstehenden Substanz	$58{,}88 \times \frac{13{,}272}{100}$	= 7,8145
Bleibt für die lösliche Substanz 12 p. C. Stickstoff, während der Versuch nur 6,469 ergab, oder für die ganze Menge der löslichen Substanz	$41{,}12 \times \frac{12}{100}$	= 4,9535
Durch die Analyse wurde gefund.	$18{,}46 \times \frac{5{,}112}{100}$	= 0,9437
Die Totalabweichung ist daher	22,66 welche enth.	4,0098

Bei einem andern Versuche betrug der Gewichtsverlust fast die Hälfte und die Abweichung im Stickstoff mehr als $^4/_5$.

		Stickstoff.
Das Leder No. 3. enthielt		12,420
Der wiederstehende Theil	$48{,}8 \times \frac{13{,}59}{100}$	= 6,663
Die lösliche Substanz sollte gegeben haben für	51,2 lösl.	= 5,757
oder 11,244 p. C. Die Analyse hat gegeben	$28{,}75 \times \frac{7{,}151}{100}$	= 2,056
Der Totalverlust ist daher	34,42 welcher enth.	3,701

Bei andern Proben betrug die Abweichung fast die Hälfte und der Verlust an Stickstoff mehr als zwei Drittheile.

Schlüsse.

Aus diesen Thatsachen ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Die Rindshaut enthält dichte, widerstehende Theile und Theile von geringerem Zusammenhange und anderen Eigenschaften.

2) Der Gerbstoff verbindet sich mit diesen beiden Theilen der Haut; die Sättigung ist lange vor der Zeit

erreicht, welche man bei gutem Gerben annimmt. Diese beiden Theile bedürfen zur Sättigung bedeutend weniger Gerbsäure als Leim.

3) Die weniger dichten Theile der Haut bilden mit dem Gerbstoff eine in Ammoniak lösliche Verbindung, welche bei der Auflösung verändert wird und beim Eindampfen zur Trockne einen bedeutenden Verlust an Stickstoff erleidet.

4) Durch längeres Gerben werden die weniger dichten und mit Gerbstoff verbundenen Theile allmählich gelöst, wodurch die relative Menge der fibrösen, widerstehenden Theile sich vergrössert, wobei das Leder eine zugleich weichere, minder brüchige und zähere Beschaffenheit erhält.

5) Die lösliche, zerreibliche Substanz, welche das Leder eingelagert enthält, ist leicht zersetzbar, ihre Lösung ist fähig, beträchtliche Mengen stickstoffhaltiger Substanzen fortzuführen. Auf diese Weise wird die weniger dichte Masse der Haut während der langen Zeit des Gerbens allmählich entfernt.

Ich füge diesen Beobachtungen noch folgende Fragen hinzu, deren Beantwortung der Gegenstand künftiger Un-Untersuchungen sein mag.

Könnte man nicht auf eine vortheilhafte Weise einen Theil der zerreiblichen Substanz durch schwache ammoniakalische Flüssigkeit entfernen, bald nachdem der Gerbstoff die Haut in ihrer ganzen Dicke gesättigt hat, um ein längeres Gerben zu ersparen?

Die Lederabfälle würden sich gut als Dünger verwenden lassen, wenn durch Zusatz von Ammoniak ihre Zersetzung beschleunigt würde.

Die weniger dichten Theile der Haut müssen wegen ihrer leichteren Veränderlichkeit durch die in den verschiedenen Gerbemethoden angewendeten Agentien angegriffen werden, sich mit diesen verbinden oder theilweise darin auflösen.

Was das eigentliche Gerben betrifft, so fragt es sich, welche Wirkungen der Kalk, das Natron und das durch

diese entstehende Ammoniak, sowie die verdünnte Schwefelsäure und die verdünnte Milchsäure hervorbringen?

Die gewöhnlichen Operationen der Sämischgerberei, die mechanischen und chemischen Wirkungen bei Gegenwart von Oel und schwachen Kalilösungen haben jedenfalls den Zweck, den zersetzbaren Theil aufzulösen, so dass der widerstehende Theil vorherrschend wird, und eine seifenartige Substanz eindringen zu lassen, welche die Adhärenz zwischen den Fasern verhindert, und dadurch die Häute weicher und schwammiger macht, während sie genügende Zähigkeit behalten.

Bei der Weissgerberei bewirkt das schwache Säurebad und die Milchsäuregährung die Entfernung eines Theils der weniger zusammenhängenden Substanz. Die Thonerdesalzlösung scheint ein Zusammenziehen und Conserviren des widerstehenden Theils und der von der weniger zusammenhängenden Substanz übrig gebliebenen Menge zu bewirken; endlich werden jedenfalls durch die Mischung der stärkemehlhaltigen, albuminösen und fetten Körper zwischen den Fasern schlüpfrige Substanzen abgelagert, wodurch eine Beweglichkeit der Fasern auf einander möglich wird und wodurch die Mittel vervollständigt werden, durch welche man ihnen Weichheit und Dauer giebt. Man sieht, dass man durch ähnliche Reactionen nach dem Ausziehen einer geringeren Menge des weniger zusammenhängenden Theils ein weniger weiches aber dichteres Leder erhalten würde.

Berücksichtigt man die Constitution der Haut, so würde sich leichter erklären lassen, wie in den direct getrockneten oder in den mittelst der einfachen Operationen der Pergamentfabrikation bearbeiteten Häuten die schwach zusammenhängende Substanz ein Adhäriren aller Theile untereinander bewirkt, die Dicke vermindert und die erforderliche Starrheit dieser Produkte hervorbringt.

LXV.

Ueber die Fixation der Farben in der Färberei.

Von

Fr. Kuhlmann.

(Compt. rend. 1856 t. XLIII (N. 19) p. 900 und (N. 20) p. 950.)

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung (dies. Journ. Bd. LXIX, pag. 288) gezeigt habe, dass die Fixation der Farben in der Färberei in den meisten Fällen bedingt ist durch eine chemische Wirkung zwischen den Farbstoffen und den zu färbenden Körpern in ihrem natürlichen oder in ihrem veränderten Zustande, welch letzterer erreicht wird durch Verbindung mit anderen Körpern oder durch eine theilweise Molecularveränderung ihrer Bestandtheile, werde ich in Folgendem zunächst zeigen, dass die durch Salpetersäure veränderte Cellulose bei dem Färben ihre Säure nicht verliert, indem sie ihre Verbrennlickeit beibehält, dass also nicht die freie Säure auf die färbenden Stoffe wirkt. Eine Beobachtung, die auch dadurch bestätigt wird, dass Pyroxylinstoffe nicht mehr Farbe aufnehmen in einem sauren als in einem alkalischen Bade und dass freiwillig verändertes Pyroxylin in dem einen oder anderen Falle eine grössere Verwandtschaft zu der Farbe zeigt als natürliche Baumwolle. Ich habe diess ausser allen Zweifel gesetzt, indem ich natürliche Baumwolle, Pyroxylin, nitrirte Baumwolle und freiwillig verändertes Pyroxylin ohne Wirkung irgend einer Beize in eine saure Auflösung von Indigo und in eine alkalische Lösung von Orseille brachte. In allen Fällen zeigten sich immer die charakteristischen Eigenschaften der Pflanzenfaser in diesen verschiedenen Zuständen der Verbindung. Ich füge noch hinzu, dass sich Pyroxylin, das durch freiwillige Zersetzung einen Theil seiner Stickstoffverbindung verloren hat und die nitrirte Baumwolle beim Färben mit Saflor, Brasilienholz oder mit Krapp etc., gleich verhielten, während Schiessbaumwolle

in keinem Falle Farbe aufnahm. Es folgt deshalb mit Bestimmtheit, dass sich die bis zu einem gewissen Grade nitrirte Cellulose hinsichtlich ihrer Fähigkeit Farben zu absorbiren den natürlichen stickstoffhaltigen Körpern nähert.

Ich glaube, dass man nicht als Princip in der Färberei wird feststellen können, dass natürliche stickstoffhaltige Gewebe oder solche animalischen Ursprungs zu allen Färbestoffen eine grössere Verwandtschaft zeigen, als die nicht stickstoffhaltigen Gewebe. Man weiss, dass Wolle die Farbe des Saflors nicht mit derselben Leichtigkeit wie Baumwolle aufnimmt. Es gilt dasselbe für die nitrirte Wolle, ferner habe ich gefunden, dass mit Salpetersäure behandelte Seide, obwohl sie vollkommen gereinigt von freier Säure war, die Farbe der Saflorblumen mit grösserer Energie aufnimmt als natürliche Seide und dadurch Scharlachfarbe erhält wie nitrirte Baumwolle, dass dagegen sich diese Eigenschaft nicht in demselben Grade bei Wolle zeigt. Bei allen meinen Versuchen fand ich, dass die Wolle von allen Gewebstoffen am wenigsten durch Eintauchen in Salpetersäure fähig wird, eine grössere absorbirende Kraft für Farbstoffe zu erhalten.

Ebensowenig lässt sich annehmen, dass alle künstlichen stickstoffhaltigen Körper die Eigenschaft besitzen, Farbstoffe aufzunehmen und ihre Befestigung auf dem Zeuge zu unterstützen. Versuche, welche ich mit Harnsäure, salpetersaurem Harnstoff und mit harnsaurem Kali machte, gaben mir kein Resultat. Wenn der Widerstand der Wolle, Saflorfarbstoff aufzunehmen, von speciellen Eigenschaften, die nichts mit ihrer Zusammensetzung zu thun haben, herrührt, so muss man auch in der Eigenthümlichkeit der Harnsäure den Grund suchen, dass sie nicht dazu dienen kann, die Farbe zu fixiren, wie die nitrirten Verbindungen.

Es war nun ganz besonders zu untersuchen, in wie weit eine einfache Aenderung in der Molecular-Anordnung die Fähigkeit der Fäden und Gewebe, Farbstoffe aufzunehmen und mit ihnen chemische Verbindungen zu bilden, modificiren kann.

Vor einigen Jahren hat ein englischer Industrieller, Herr Mercer gezeigt, dass Baumwollengewebe beim Druck

und Färben dunklere Farben erhalten, wenn man sie vor der Anwendung der Beizen in eine concentrirte Aetznatronlösung taucht.

Ich habe mich durch Versuche von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt, muss aber hinzufügen, dass die Resultate nicht im Vergleich stehen hinsichtlich der Intensität der Farbe mit denen, welche man durch combinirte Anwendung der Salpetersäure und Schwefelsäure erhält.

Um die von Mercer beobachtete Erscheinung zu erklären, nehme man an, es sei die Ursache der grösseren Intensität der Farbe in einigen Fällen eine mechanische, sie sei durch ein einfaches Nähertreten der Fasern des Gewebes hervorgebracht, denn man findet in der That, dass die mit kaustischen Alkalien behandelten Gewebe sich nach allen Richtungen zusammenziehen. Es scheint mir diese Erklärung besonders in den Fällen unhaltbar, wo es sich um schwache Erhöhung in der Intensität der Farbe handelt oder wo die Intensität derselben durch andere Einwirkungen hervorgerufen ist, besonders durch die der freiwilligen Zersetzung des Pyroxylins.

Wie dem auch sei, die Beobachtung Mercers interessirte mich besonders, da andere Beobachtungen darauf hinzuführen schienen, dass die kaustischen Alkalien diese Eigenschaft auch mit anderen Körpern theilen.

Es kann jedenfalls doch angenommen werden, dass die grössere Farbeaufnahme der mit Kali oder Natron behandelten Gewebe mit bedingt ist durch die Veränderungen in der Natur der Gewebe, welche diese Agentien hervorbringen.

Um letztere Ansicht näher zu begründen, habe ich zahlreiche Versuche mit Baumwollen-Geweben gemacht, die durch verschiedene chemische Agentien in der Kälte oder Wärme verändert waren. Ich behandelte Gewebe mit Chlor, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure etc. und erhielt beim Färben derselben Resultate, welche durchaus nicht schliessen lassen, dass alle Arten von Veränderungen geeignet sind, der Baumwolle eine grössere absorbirende Kraft zu ertheilen. Die günstigsten Resultate wurden mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure erhalten.

Durch die Wirkung dieser Säuren ziehen sich die Gewebe, wie durch Alkalien, zusammen und erhalten eine gewisse Durchsichtigkeit, ein Umstand, der einigermaassen ihre leichtere Durchdringlichkeit für Farbstofflösungen erklären kann, allein nach den Beobachtungen, wo sich mir diese Thatsachen nicht zeigten, scheint es zulässig zu sein, im Allgemeinen anzunehmen, dass eine verschiedene Molecular-Anordnung in der zu färbenden Substanz selbst dann, wenn dadurch keine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung hervorgebracht wird, die wesentliche Ursache der beobachteten Resultate ist. Bei diesem Zusammenziehen und Durchsichtigwerden der Gewebe muss offenbar die Cellulose chemisch verändert werden, sie bildet sich in Dextrin und in Glucose um, und nimmt man auch keine solche Veränderung in der Zusammensetzung an, so muss man zugeben, dass isomere Körper von sehr verschiedenen Eigenschaften entstehen können. In diesen Fällen kann verschiedene Molecularanordnung Veranlassung zu einer neuen chemischen Verbindung geben und es kann diese hauptsächlich die Ursache der grösseren Intensität der Farbe sein, welche man durch die physikalische Wirkung der Zusammenziehung erklären will.

Nachdem ich gesehen hatte, mit welcher Leichtigkeit nitrirte Substanzen den Fäden und Geweben die Fähigkeit ertheilen, die Farben energisch zu absorbiren und dass andere Agentien, welche nicht in chemische Verbindung mit den Geweben treten, ähnliche Erscheinungen hervorbringen können, wollte ich auf experimentellem Wege die Ansichten verschiedener Chemiker prüfen über die Reactionen, welche bei der Türkischrothfärberei in Anwendung kommen, speciell über die Wirkung des dabei angewendeten Kuhmistes und Schafmistes.

Bei dieser complicirten Färberei kann die Fixation der Farbe und ihre Festigkeit bedingt werden durch das Vorhandensein einer animalischen Substanz, durch eine Verbindung dieser mit den Thonerdebeizen, oder durch Verbindung dieser Beizen mit dem Gerbstoff oder endlich durch die Anwendung der umschlagenden Olivenöle. Um also den Einfluss der stickstoffhaltigen Substanzen speciell

zu erklären, muss die Wirkung jedes einzelnen dieser Körper auf die Fixation der Farben untersucht werden.

Eine besondere Thatsache erregte meine Aufmerksamkeit.

Das Färben der Eier geschieht bekanntlich durch Kochen derselben in einem Auszuge von Brasilienholz, Campechenholz, Zwiebelschalen, Lakmus, Orseille oder anderen Farbstoffen. Alle diese Farben fixiren sich vollkommen ohne Mitwirkung einer Beize, nur mit dem Unterschiede, dass manche Eier sie leichter aufnehmen, als andere. Ich dachte, dass die Fixation in diesen Fällen nicht durch das Kalksalz der Schale bedingt sei, sondern durch einen auf deren Oberfläche haftenden stickstoffhaltigen Ueberzug. Die folgenden Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Ich tauchte die Eier während einiger Augenblicke in schwache Chlorwasserstoffsäure auf die Weise, dass nur die Hälfte des Eies mit der Säure in Berührung kam. Diese benetzte Hälfte bedeckte sich mit einer weissen Emulsion, welche sich durch Waschen mit Wasser loslöst. Als auf diese Weise behandelte Eier dann in die Farbelösung gebracht wurden, färbte sich nur der nicht mit Säure in Berührung gekommene Theil der Schale, der noch überzogen war mit seiner natürlichen Haut, die einige Aehnlichkeit mit coagulirtem Albumin hat.

Die Energie, mit welcher das Albumin die Farbe absorbirt, zeigte sich auch, als ich durch Wärme coagulirtes Albumin in Lösung von Brasilienholz, Orseille, Lakmus etc. färbte und ich wurde durch diese auffallenden Resultate darauf gebracht, die absorbirende Kraft der Gewebe durch Anwendung verschiedener thierischer Stoffe vielleicht zu vergrössern. Ich imprägnirte daher viele Stoffe von Baumwolle, Wolle oder Seide durch Eintauchen in Albuminlösung und coagulirte dasselbe durch Wärme oder durch eine Säure vor dem Färben.

Dabei stellte sich heraus, dass dies Verfahren für Baumwolle sehr günstige Resultate liefert, geringere für Seide und kaum sichtbare für Wolle. Die Stoffe wurden mit Brasilienholz, Krapp oder Campecheholz gefärbt.

Mit gleichem Erfolge kann man Milch und Casein

anwenden, welche auf der Oberfläche der Gewebe durch eine Säure coagulirt werden können. Besonders die Milch gab mir, für sich oder mit Beizen vereinigt, sehr satte Farben.

Auch mit Leim, den ich mittelst Gerbsäure coagulirte, machte ich Versuche, beobachtete aber, besonders ohne Anwendung von Beizen, nur geringe Vortheile. Doch fand ich nebenbei, dass der Leim, bei dem Färben in Grau oder Schwarz mittelst Eisensalzen mit grossem Erfolg kann angewendet werden, da er sich mit sehr viel Gerbstoff verbindet, der auf dem Gewebe bleibt und demselben Farben von der grössten Durchsichtigkeit ertheilen lässt.

Endlich versuchte ich auch die stickstoffhaltigen, coagulirbaren Substanzen als Fixationsmittel unlöslicher Metalloxyde auf die Gewebe anzuwenden, und benutzte namentlich solche Metallsalze, welche sich allein in Berührung mit den Geweben nur schwierig zersetzen. Diese Salze waren: essigsaure Thonerde, Manganchlorür, schwefelsaures Zinkoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxydul, Quecksilberchlorid und Platinchlorid.

Als Farbematerial benutzte ich Brasilienholz und erhielt folgende Resultate:

Natürliche Baumwolle nimmt in diesem Bade eine blass röthlichviolette Farbe, albuminirte Baumwolle eine dunkel violettrothe Farbe an.

Der Einfluss der Metallsalze zeigte sich bei demselben Farbebade wie folgt:

	Natürliche Baumwolle, nach dem Eintauchen in einer Lösung der Metallsalze augenblicklich gewaschen und gefärbt	Albuminirte Baumwolle, auf dieselbe Weise behandelt.
Essigsaure Thonerde.	Rothbraun.	Dunkelviolettroth.
Manganchlorür	Nelkenbraun.	Nelkenfarben, fast schwarz.
Schwefels. Zinkoxyd	Hell violettroth.	Dunkelviolett.
„ Kupferoxyd	Beinahe ebenso wie mit	Zinkvitriol.
„ Eisenoxydul	Rothviolett.	Violettschwarz.
Quecksilberchlorid	Nelkenbraun.	Schwarz mit rothem Reflex.
Platinchlorid	Schmutzig rothbraun.	Dieselbe Nuance, aber viel dunkler.

Dieselben Versuche gaben bei Anwendung von Krapp als Farbstoff ähnliche Resultate, aber die Verschiedenheiten waren weniger deutlich:

	Natürliche Baumwolle, nach dem Eintauchen in Metallsalzlösung gewaschen und gefärbt.	Albuminirte Baumwolle, ebenso behandelt.
Essigsaure Thonerde	Rothbraun.	Dieselbe Nuance, ein wenig satter.
Manganchlorür	Schmutzig violett.	Dieselbe Nuance, dunkler.
Schwefels. Zinkoxyd	Matt violett.	Dieselbe Nuance, dunkler.
„ Kupferoxyd	Braun violett.	Dieselbe Nuance, kaum sichtbar verschieden.
„ Eisenoxydul	Dunkel violett.	Dieselbe Nuance, aber noch dunkler.
Quecksilberchlorid	Nelkenbraun.	Dieselbe Nuance, viel dunkler.
Platinchlorid	Hellbraun.	Braun, mehr roth und etwas dunkler.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass das nur auf der Oberfläche der Baumwollengewebe haftende Albumin als Fixationsmittel, wie eine Beize für die Farbstoffe des Krapps und des Brasilienholzes und auch als Vermittler dienen kann, verschiedene Metalloxyde auf die Stoffe niederzuschlagen, mit welchen es unlösliche Verbindungen bildet.

Mit solchen Verbindungen imprägnirte Stoffe absorbiren leichter die Farbe, als wenn sie mit dem Albumin oder mit den Metallsalzen allein behandelt worden sind.

Aehnliche Resultate erhält man bei Fixation des Gerbstoffs mittelst Leim. Letzter Körper wird mit grossem Vortheil beim Schwarzfärben angewendet, indem er eine Verbindung der Gerbsäure mit dem Eisenoxyd hervorbringt. Die Gerbsäure allein kann gleichfalls mit grösstem Erfolge bei Fixation der essigsauren Thonerde verwandt werden, indem sie das Salz zersetzt und man sattere Farben erhält.

Ich glaube als Resultat meiner Untersuchungen über die Fixation der Farben in der Färberei folgende Punkte festgestellt zu haben:

1) Baumwolle oder Leinen nehmen, in Pyroxylin umgewandelt, die Farbe nicht mehr an.

2) Wenn Pyroxylin durch freiwillige Zersetzung einen Theil seiner salpetrigen Verbindungen verloren hat, so absorbirt es die Farbe viel besser, als die gewöhnliche Faser.

3) Durch combinirte Anwendung von Salpetersäure und von Schwefelsäure wird Baumwolle ebenso fähig, Farbstoffe aufzunehmen, als es freiwillig zersetztes Pyroxylin ist.

4) Kaustisches Kali und Natron, Schwefelsäure und Phosphorsäure vergrössern die Fähigkeit der Baumwolle, Farben zu absorbiren.

5) Andere Veränderungen der Baumwolle, wie durch Ammoniak, Chlor, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure mit oder ohne Anwendung von Wärme, ertheilen ihr nicht diese Eigenschaft.

6) Die neutralen, thierischen Stoffe können als Vermittler dienen, um die Farben auf Fäden oder Geweben zu befestigen und die Natur der Beizen zu verändern.

Diese Eigenschaft ist ihnen eigenthümlich. Die blosse Anwesenheit des Stickstoffs unter ihren Bestandtheilen würde sie nicht geeignet machen, sich zu färben, denn es giebt stickstoffhaltige Stoffe, wie Harnsäure oder harnsaure Salze, welche diese Eigenschaft, Farben aufzunehmen, nicht besitzen.

7) Die Färberei beruht wesentlich auf einer chemischen Verbindung zwischen den natürlichen oder den auf verschiedene Weise veränderten Fasern. Der physikalische Zustand dieser Substanz wirkt nur accessorisch bei dem Färben mit.

Es ist allerdings schwer zu sagen, was Resultat der chemischen Affinität und der Cohäsion ist, was z. B. beim Färben der Kohle von ihrer chemischen Natur und ihrer Porosität abhängt. In den meisten Fällen wirken beide Kräfte zusammen.

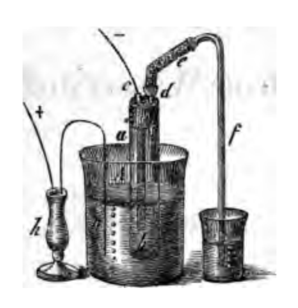
LXVI.
Neue Versuche über den Ozon-Wasserstoff.

Von
Hofr. **Osann.**

(Aus den Verhandl. der Würzb. phys.-med. Gesellschaft vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist schon mehrmals von mir die bemerkenswerthe Thatsache erwähnt worden, dass der auf galvanischem Wege erhaltene Wasserstoff eine grössere reducirende Kraft besitzt, als der auf gewöhnliche Weise chemisch dargestellte. Weil er durch diese Eigenschaft den Gegensatz des Ozon-Sauerstoffs bildet, so habe ich mich veranlasst gefunden, ihn mit dem Namen Ozon-Wasserstoff zu belegen. Ich war nun bei Wiederholung dieser Versuche, welche ich vor einiger Zeit anstellte, auf Ungleichheiten in den Ergebnissen gestossen. Sie haben mich veranlasst, von Neuem die Sache in die Hand zu nehmen, um genau die Ursachen des Gelingens und Nichtgelingens zu ermitteln, und ich kann nicht zweifeln, dass es mir nach einer grossen Anzahl von Versuchen gelungen ist, den Kern aus den Schalen herauszuschälen. In der Kürze spricht sich das Ergebniss meiner Untersuchung in dem Satz aus, dass zum Gelingen der Darstellung des Ozon-Wasserstoffs eine Mischung von Wasser mit einem frisch erhaltenen Destillat rauchenden Nordhäuser Vitriolöls angewendet werden muss, bleibt die Mischung Tage lang stehen, so verliert sie diese Eigenschaft.

Bevor ich die Versuche mittheile, welche mich zu diesem Ergebniss geführt haben, will in den Apparat beschreiben, der bei Anstellung derselben gebraucht wurde. In dem cylindrischen Glase *A* ist das Elektrolyt, eine Mischung von Wasser und Schwefelsäure, enthalten. *a* ist eine Glasröhre, in welcher sich ein Platinstreifen *b* befindet. Er ist oben in dem Stöpsel des Glases befestigt. Er endet in ein Glasröhrchen *c*, in welchem ein Platindraht steckt, der die



negative Elektrode der Säule bildet. Die umgebogene Glasröhre *e*, welche mit Glasstückchen angefüllt ist, ist an beiden Enden mit Blase befestigt. Die Glasstücke sind mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd befeuchtet. *g* ist ein dicker, umgebogener Platindraht, welcher in den Quecksilberständer *h* endet. Er macht die positive Elektrode der Säule aus.

1. Versuch. Es wurde rauchende Nordhäuser Schwefelsäure destillirt und das erste Drittheil davon mit 6 Gewichts-Theilen Wasser gemischt. Die Flüssigkeit hatte anfänglich eine Temperatur von 35° R. Ich liess sie erkalten bis auf 25° R. Hierauf wurde sie im beschriebenen Apparat der Elektrolyse unterworfen. Als Elektromotor wurde die kleine Kohlenbatterie, welche in der Schrift: die Kohlenbatterie in verbesserter Form, (Erlangen bei Enke, S. 19) beschrieben ist, angewendet. — Nach 10 Minuten konnte bereits in der gebogenen Glasröhre unterhalb der Glasstücke, bis wohin Etwas von der Lösung des schwefelsauren Silberoxyds gedrungen war, eine Bräunung bemerkt werden. Sie pflanzte sich bei fortgesetzter Operation von da zu den übrigen Glasstücken fort. Nach einer halben Stunde waren die meisten Glasstücke gebräunt und ihre Ränder geschwärzt. — Der Versuch geschah im Halbdunkel, um den etwaigen Einfluss des Lichtes abzuhalten.

Die zu diesem Versuch angewendete verdünnte Schwefelsäure betrug nicht ganz die Hälfte der durch Mischung erhaltenen. Die nicht verwendete wurde in zwei mit Glasstöpseln versehene Gläser gegossen. Sie waren ganz damit erfüllt. Um jede Einwirkung der atmosphärischen Luft abzuhalten, waren die Ränder noch mit Kitt verstrichen. So blieben die Gläser 15 Tage lang stehen. Nach diesem Zeitraum wurde ein neuer Versuch angestellt. Die Flüssigkeit wurde zuvörderst erwärmt und bis auf 25° erkalten gelassen. Hierauf wurde sie gerade wie beim ersten Ver-

such und unter gleichen Umständen der Elektrolyse unterworfen. Das Ergebniss war Folgendes: Nach einer Stunde des unausgesetzt fortgesetzten Ueberströmens des Wasserstoffgases konnte keine bemerkbare Bräunung der Glasstücke wahrgenommen werden.

2. Versuch. Es wurde von Neuem Nordhäuser Vitriolöl destillirt und das erste Drittheil der übergegangenen Säure mit 3 Gewichts-Theilen Wasser gemengt und nachdem die Mischung eine Temperatur von 25° R. angenommen hatte, der Elektrolyse genau unter den Umständen, wie im ersten Versuch, unterworfen. — Nach 8 Minuten konnte bereits eine schwache Reaction an den Glasstücken wahrgenommen werden. Sie pflanzte sich längs der Glasstücke fort. Nach Verlauf einer Stunde war sie jedoch nicht stärker, als im ersten Versuch. Die grössere Menge Schwefelsäure hatte daher keinen stärkeren Einfluss ausgeübt. — 15 Tage später wurde mit dieser verdünnten Schwefelsäure, nachdem sie, wie im ersten Versuche, in verstöpselten Glasgefässen aufbewahrt worden war, ein neuer Versuch angestellt. — Die Flüssigkeit wurde zuerst erwärmt und bis auf 25° R. abgekühlt und bei dieser Temperatur der Elektrolyse unterworfen. Nach Verlauf einer halben Stunde war an den zunächst liegenden Glasstücken eine äusserst schwache Reaction bemerkbar, welche sich nach Verlauf einer Stunde nicht bis zur Hälfte fortgesetzt hatte. Schwarze Ränder waren nicht bemerkbar.

3. Versuch. Diesmal wurde das zweite Drittheil der übergegangenen Nordhäuser rauchenden Schwefelsäure zum Versuch bestimmt. Hiervon wurde eine Mischung gemacht, bestehend aus 1 Gewichtstheil Schwefelsäure und 6 Gewichtstheilen Wasser. Die Flüssigkeit konnte nicht gleich zum Experiment verwendet werden. Sie blieb stehen von $9^1/_2$ Uhr bis Nachmittags 2 Uhr. Die Flüssigkeit hatte jetzt eine Temperatur von 17° R., die der Luft betrug 14° R.

Nach 20 Minuten fing eine schwache Reaction sich zu zeigen an. Nach einer Stunde waren schwarze Ränder an den Kanten der Glasstücke bemerkbar und die der Oeffnung zunächst liegenden Glasstücke waren gebräunt. —

Die Flüssigkeit wurde wie früher in verstöpselten Gläsern aufbewahrt. Nach 15 Tagen wurde sie von Neuem einer Elektrolyse unterworfen, ganz unter den früher eingehaltenen Umständen. Nach einer halben Stunde war keine Reaction bemerkbar, ebenso nach Verlauf einer ganzen Stunde.

Es geht nun zunächst aus diesen Versuchen hervor, dass die Einwirkung auf das Silbersalz nicht von einer zufälligen Beimischung des Wasserstoffgases, d. h. einer Verunreinigung herrühren kann, weil in diesem Fall kein Grund vorhanden wäre, warum die Reaction später nicht ebenso eintreten soll, wie früher. Um jedoch nichts zu übersehen, habe ich noch folgenden Versuch angestellt. Bekanntlich ist das bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls zuerst Uebergehende, wasserfreie Schwefelsäure, dann kommt Schwefelsäure, welche etwas Selensäure enthält, und später geht reines Vitriolöl über. Es wäre nun möglich, dass sich bei der Elektrolyse etwas Selenoxyd oder Selenwasserstoff bildete, und dass hiervon die Reaction auf das Silbersalz herrührte. Obwohl dies nicht wahrscheinlich ist, da beide Körper sich durch den Geruch zu erkennen geben, so habe ich doch noch einen besonderen Versuch deswegen angestellt. Es wurde nämlich das sich entwickelnde galvanisch ausgeschiedene Wasserstoffgas durch eine enge Glasröhre geleitet und an der Mündung derselben angezündet. Ueber die Flamme wurde ein Glasgefäss gehalten, dessen innere Wände befeuchtet waren. Verbrannte also hierbei Selen, so musste sich selenige Säure bilden und diese musste in dem Wasser nachweisbar sein, womit die Wände angefeuchtet waren. Es zeigte sich jedoch, nachdem eine Stunde lang ein Gasflämmchen in diesem Raume gebrannt hatte, keine saure Reaction an den Wänden des Glases.

Es bleibt daher nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass der aus der frisch dargestellten Mischung sich entwickelnde Wasserstoff sich anders verhält, als der, welchen man erhält, nachdem diese mehrere Tage gestanden hat. Die Sache hat nichts so Auffallendes, als es im ersten Moment erscheint. Die Phosphorsäure verhält sich ganz analog. Phosphorglas oder Metaphosphorsäure-Hydrat, a PO_5,

HO, in Wasser gelöst, giebt mit Silbersalzen einen weissen schleimigen Niederschlag. Diese Eigenschaft verliert sie jedoch in einigen Tagen, sie nimmt zuerst zwei Atome Wasser auf, wird hierdurch in Pyro-Phosphorsäure-Hydrat, b PO_5, 2 HO, verwandelt, welches Silbersalz weiss, körnig fällt und geht zuletzt in das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure über, c PO_5, 3 HO, welche mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag giebt. Man sieht hieraus, dass die Reaction einer wasserhaltenden Säure sich durch ihre Beziehungen zum Wasser ändern können.

Ich habe nun noch einen Versuch über die Frage angestellt, ob fein zertheiltes Platin die Eigenschaft besitzt, gewöhnlich dargestelltes Wasserstoffgas in Ozon-Wasserstoff zu verwandeln. Ich habe in meinem Aufsatz über die verschiedenen Zustände des Wasserstoffgases in den Verhandlungen der Würzburger physikalisch-medicinischen Gesellschaft (ds. Journ. LXIX, 1) dargethan, dass ein platinirtes Platinblech, welches in seine Poren gewöhnliches Wasserstoffgas aufgenommen hat, eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd in der Art zu zersetzen vermag, dass sich Silber an dem Platin absetzt. Da man in diesem Fall sagen könnte, das Platin wirke hier als Masse vermöge Porenthätigkeit, so habe ich noch einen Versuch mit Platinpulver angestellt. Es wurden 0,88 Grm. Platinpulver durch Zusammenreiben aus Platinschwamm erhalten, in ein Glasrohr von 1/2″ Breite und 2′ Länge gebracht und darin mit destillirtem Wasser angefeuchtet. Hierauf wurde gewöhnlich dargestelltes und gereinigtes Wasserstoffgas darüber geleitet und während dem durch eine untergestellte Lampe das Wasser aus dem Platinpulver ausgetrieben. Hierauf wurde noch während des darüber Hinwegströmens von Wasserstoffgas die Glasröhre erkalten gelassen. Die erkaltete Glasröhre wurde nun schnell mit Inhalt in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht.

Nachdem das Platinpulver drei Tage lang mit der Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds in Berührung gestanden hatte, wurde es abfiltrirt. Hierauf mit heissem Wasser so lange ausgelaugt, bis das durchgehende keine

Trübung mit Salzsäure mehr gab. Das Platinpulver wurde nun auf dem Filter getrocknet. Nachdem es getrocknet war, wurde es durch Umkehren des Filters in eine Porcellanschale gebracht, mit Salpetersäure übergossen und damit digerirt. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten abfiltrirt. — Als das Filtrat mit Salzsäure versetzt wurde, gab es sogleich die bekannte Reaction auf Silbergehalt. — Es geht also aus diesem Versuch hervor, dass auch das pulverförmige Platin die Eigenschaft besitzt, das gewöhnliche Wasserstoffgas aus der passiven Modification in die aktive, d. h. in Ozon-Wasserstoff zu verwandeln.

LXVII.

Ueber die Bildung des unlöslichen Schwefels.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 11.) p. 563.)

Unter dem Einflusse der Wärme geht der Schwefel bekanntlich in den sogenannten weichen Schwefel über und aus diesem entsteht durch rasches Erkalten der unlösliche Schwefel. Durch nachfolgende Versuche wollte ich feststellen, in wie weit bei der Bildung des unlöslichen Schwefels die Temperatur betheiligt ist und ob sich die Bildung desselben mit der des auf nassem Wege entstandenen unlöslichen Schwefels in Beziehung bringen lässt. Diese Untersuchung schien mir um so nützlicher, da unlöslicher Schwefel sich vom weichen Schwefel durch seine Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unterscheidet, so wie durch ganz verschiedene Beziehungen, in welchen er zum oktaëdrischen Schwefel steht hinsichtlich der Wärmequantität, welche er entwickeln kann. —

Der bei 130 oder 140° geschmolzene Schwefel bleibt

nach dem raschen Erkalten vollkommen löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus dieser Lösung.

Bei 155° geschmolzener Schwefel enthält eine Spur unlöslichen Schwefel. Bei 163° geschmolzener enthält eine sehr geringe Menge unlöslichen Schwefel, während der bei 170° geschmolzene eine grosse Menge davon enthält. Die Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff giebt beim Verdunsten reichliche Krystallisation und eine Spur von unlöslich gewordenem Schwefel*).

Der bei 185, 205, 217, 230, 250° etc. geschmolzene Schwefel enthält beträchtliche Mengen von unlöslichem Schwefel. Die Menge desselben, welche zwischen 170 bis 230° entsteht, ist unter übrigens gleichen Umständen fast dieselbe.

Der bei 300° und 360° geschmolzene Schwefel enthält nach Ch. Deville, Schrötter und Magnus grosse Mengen unlöslichen Schwefel, so dass erwiesen ist, dass seine Bildung mit der Temperatur fortschreitet.

Es scheint hiernach die Bildung des unlöslichen Schwefels bei 155° zu beginnen, obwohl nur in sehr geringer Menge, und am grössten zu sein bei 170°.

Dies ist aber dieselbe Temperatur, in welcher der Schwefel beginnt zäh und gefärbt zu werden, und dieselbe, in welcher sich der weiche Schwefel bildet, von welchem Dumas den Zusammenhang seiner Verdickung mit der Färbung nachgewiesen hat. Zwischen 150 und 200° geht der Ausdehnungscoëfficient, nach Despretz, sehr deutlich durch ein Minimum. Endlich deuten die Versuche Ch. Deville's über die Schnelligkeit des Wiedererwärmens und die Schnelligkeit des Erkaltens des geschmolzenen Schwefels bei dieser Temperatur den besonderen Punkt an.

Diese Uebereinstimmung der unter den verschiedensten Umständen gemachten Versuche ist sehr auffallend. Alle

*) Die Entdeckung eines weichen in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefels, welcher während des Abdampfens seiner Aösung unlöslich wird, ist bekanntlich von Magnus gemacht worden. Der weiche Schwefel der unterschwefligsauren Salze zeigt bekanntlich analoge Erscheinungen.

die Eigenschaften, wie das Zähwerden, der Gang der Ausdehnung, sein Wiedererwärmen und Wiedererkalten, endlich die Bildung des weichen und die des unlöslichen Schwefels stehen in Zusammenhang, sie zeigen sich gleichzeitig und in der Nähe derselben Temperaturgrenzen.

Man könnte daher annehmen, dass die permanenten Zustände des Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur nicht zufällig sind und abhängen von rein physikalischen Ursachen, etwa von dem raschen Erkalten und anormaler Zurückhaltung latenter Wärme. Diese Hypothese genügte, so lange man nur den weichen Schwefel kannte, sie erklärt aber weder die Bildung des unlöslichen Schwefels, noch die Rolle, welche dieser Schwefel in den Verbindungen spielt. Entsteht diese Substanz in der Wärme, so scheint ihr Ursprung zusammenzufallen mit dem Zustande des Schwefels, welchen dieser bei 170° und darüber annimmt. Bei dieser Temperatur wechselt der Schwefel seine Natur, er besass bis dahin den Molekular-Zustand, welcher dem krystallisirbaren Schwefel entspricht, der die Rolle eines die Verbrennung unterhaltenden Elements spielt; aber unter dem Einflusse der Wärme ändern sich die Bedingungen seiner Stabilität, er nimmt Eigenschaften an, welche dem unlöslichen Schwefel entsprechen, der die Rolle eines verbrennlichen Elements spielt. Umgekehrt sind die Erscheinungen beim langsamen Erkalten desselben unter 170°, er nimmt den Zustand des flüssigen Schwefels an, der dem krystallisirbaren Schwefel entspricht, aber nicht augenblicklich. Wird er rasch erkaltet, so durchläuft er die Periode des Flüssigwerdens zu schnell, um seine Natur vollständig zu ändern und ein Theil des festgewordenen Schwefels behält einen Molekularzustand, der mehr oder weniger dem ähnlich ist, welchen die Substanz bei 170° besass. Das heisst, dem amorphen und unlöslichen Schwefel geht die Entstehung eines entsprechenden weichen Schwefels voraus.

Diese Betrachtungen umfassen die sämmtlichen Erscheinungen, welche der Schwefel unter dem Einflusse der Wärme darbietet, man wird veranlasst, sie einer eigentlichen chemischen Umwandlung zuzuschreiben. Um diese

Meinung zu begründen, müsste bewiesen werden, dass die Totalität des Schwefels sich bei 170° und darüber in einem dem unlöslichen Schwefel correspondirenden Zustande befinde.

Nun enthält aber der unter den gewöhnlichen Umständen rasch abgekühlte Schwefel nur 30—40 p. C. unlöslichen Schwefel. Dieses Resultat ist dadurch erklärt worden, dass der Schwefel unter 170° nothwendig den Zustand der Flüssigkeit durchlaufen muss, während welcher er die Neigung hat, den dem krystallisirten Schwefel correspondirenden Zustand anzunehmen. Man kann aber die Umwandlung viel vollständiger erzielen, wenn man die dazu nöthigen Bedingungen näher untersucht. Die Menge des unlöslichen Schwefels schwankt ausserordentlich bei ein und derselben Operation, sie ist abhängig von der Dauer des Erkaltens, welche wieder von der Masse und deren Oberfläche bedingt ist, hängt ferner ab von seinem Wärmegrade in dem Augenblicke, wo er ausgegossen wird, von der Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeit, in welche man ihn giesst, von dem Kochpunkte dieser Flüssigkeit etc.

So ist z. B. der in sehr dünnen Fäden oder in Körnern durch Eingiessen in Wasser erhaltene Schwefel viel reicher an unlöslichem Schwefel, als solcher, bei welchem man diese Vorsicht nicht angewendet hat, er kann bis zu 61 p. C. davon enthalten.

Wenn man den geschmolzenen Schwefel in Aether giesst, so tritt eine sehr rasche Abkühlung ein wegen der schnellen Verdunstung und des niedrigen Siedepunkts der Flüssigkeit. Die plötzlich sich entwickelnden Aetherdämpfe verwandeln den Schwefel in sehr dünne Häute. Man erhält so bis zu 71 p. C. unlöslichen Schwefel.

Bei der Umbildung des geschmolzenen Schwefels in unlöslichen Schwefel beobachtet man zwei auf einander folgende Phasen: anfänglich bleibt der plötzlich abgekühlte Schwefel weich, durchsichtig, elastisch, er ist in diesem Augenblicke in Fäden oder kleine Körner gebracht fast vollständig unlöslich in Schwefelkohlenstoff; nach und nach aber, besonders in Berührung mit einem Lösungs-

mittel, wird der Schwefel milchigt und krystallisirt, und ist nun grossentheils in Schwefelkohlenstoff löslich.

Ich glaubte, dass es möglich sein werde, dieser zweiten Periode der Umwandlung so entgegenzutreten, dass man fast allen ursprünglich entstandenen unlöslichen Schwefel in festem Zustande erhalten könne. Dies gelingt auch, indem sich in Berührung mit gewissen elektronegativen Körpern seine Beständigkeit vergrössert.

Der durch Erkalten des geschmolzenen Schwefels erhaltene unlösliche Schwefel hat die geringste Beständigkeit unter allen Varietäten, er ist nach Ch. Deville löslich in kochendem Alkohol. Es genügt nun nach meinen Beobachtungen, ihn nur während einiger Minuten mit einer geringen Menge absolutem Alkohol zu kochen, um durch Contactwirkung den nicht gelösten Theil in die in Schwefelkohlenstoff lösliche und krystallisirbare Varietät umzuwandeln. Durch dieses Verhalten gegen absoluten Alkohol und verschiedene andere Substanzen unterscheidet sich der durch Wärme unlöslich gemachte Schwefel von dem verbrennlichen Schwefel, der beständigsten Varietät, namentlich von dem aus Chlor- oder Bromschwefel abgeschiedenen. Aber alle Arten unlöslichen Schwefels können in Berührung mit gewissen elektronegativen Körpern an diese Grenze gebracht werden. Man kann auch die Stabilität des durch Wärme erhaltenen unlöslichen Schwefels vergrössern und ihm Eigenschaften ertheilen, denen analog, welche der unlösliche Schwefel aus den Schwefelblumen besitzt, eine Varietät, welche weniger beständig als diejenige des Chlorschwefels, aber dennoch fähig ist, der Wirkung des Alkohols zu widerstehen. Um dies zu erreichen, genügt es, den durch die Wärme erhaltenen unlöslichen Schwefel während mehrerer Tage in Berührung zu lassen mit Mineralsäuren, namentlich mit schwefliger Säure oder rauchender Salpetersäure.

Auf diese Weise erhielt ich das Maximum an unlöslichem Schwefel. Der in Wasser fein granulirte Schwefel wird unter einer Decke von rauchender Salpetersäure oder schwefliger Säure aufbewahrt, wobei er bis zu 75 p. C.

(bei Salpetersäure) und selbst 86 p. C. (bei schwefliger Säure) an vollkommen unlöslichem Schwefel giebt.

Diese Thatsachen bestätigen die Beziehungen, welche ich aufzustellen suchte zwischen der Bildung des unlöslichen Schwefels auf nassem Wege und des analogen, unter dem Einflusse der Wärme erzeugten Produktes. Sie beweisen ausserdem, dass obwohl der Schwefel sich durch rasches Erkalten in Folge der Umstände nicht vollständig in unlöslichen umwandelt, man doch durch Anwendung der angegebenen Mittel den grössten Theil in Form dieser Varietät erhalten kann.

LXVIII.
Ueber einen neuen Schwefelkohlenstoff

welcher dem Kohlenoxyde entspricht, macht E. Baudrimont (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 19) p. 2000) folgende Mittheilungen:

Die Verbindung CS wird erhalten:

1. Durch Zersetzung des Dampfes von gewöhnlichem Schwefelkohlenstoff CS_2 mittelst Platinschwamm oder rothglühenden Bimsstein. Es spaltet sich dabei die Verbindung CS_2 in Schwefel und in den gasförmigen Einfach-Schwefelkohlenstoff CS. Diese einfache Reaction erklärt genügend die Bildung dieser Verbindung.

2. Sie entsteht auch bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des flüssigen Schwefelkohlenstoffs CS_2 und gleichzeitig mit diesem;

3. durch Zersetzung des Dampfes von CS_2 in der Rothgluth mittelst reinem Russ, Holzkohle und besonders mittelst thierischer Kohle in Stücken;

4. durch Zersetzung des Dampfes von CS_2 in der Rothgluth mittelst Wasserstoff;

5. durch Glühen des Schwefelantimons mit überschüssiger Kohle;

6. durch Einwirkung des Kohlenoxyds auf Schwefelwasserstoff in der Rothglühhitze:

$$CO + HS = HO + CS.$$

7. durch Reaction der schwefligen Säure auf C_2H in der Rothgluth;

8. durch Einwirkung von C_2H auf Schwefelchlorür bei derselben Temperatur.

9. Entsteht es auch durch Zersetzung des Schwefelcyans in der Wärme etc.

Durch das erste Verfahren erhält man dieses Gas rein. Die andern Methoden geben es gemengt mit Schwefelwasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Es wird gereinigt, indem man es schnell durch Lösung von essigsaurem Bleioxyd und eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure streichen lässt, es trocknet und über Quecksilber sammelt.

Der Einfach-Schwefelkohlenstoff CS ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an den des gewöhnlichen Schwefelkohlenstoffs erinnert, aber nicht unangenehm und stark ätherisch ist. In zu grosser Quantität eingeathmet scheint er gänzliche Unempfindlichkeit zu bewirken. Er verbrennt mit schön blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure, schwefliger Säure und Abscheidung von ein wenig Schwefel. Seine Dichte ist etwas grösser, als die der Kohlensäure. Er widersteht der Einwirkung einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis. Wasser löst davon fast sein gleiches Volumen, zersetzt ihn aber rasch in Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd:

$$HO + CS = CO + HS.$$

Er ist kaum löslich in Alkohol und Aether und wird nicht absorbirt von einer Lösung von Kupferchlorür. Die Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch das Gas zwar nicht augenblicklich geschwärzt, es tritt aber die Schwärzung nach mehrstündiger Berührung ein und nach mehreren Tagen ist eine vollständige Umbildung in Kohlenoxyd und Schwefelblei erfolgt. In Berührung mit alkalischen Lösungen von Kali, Natron etc. wird es rasch zersetzt. Mit Kalkwasser z. B. bildet es Schwefelcalcium und ein dem angewendeten Gase gleiches Volumen von

Kohlenoxyd. Durch diese auffallende Reaction kann seine Zusammensetzung erschlossen werden:

$$CaO + CS = CaS + CO.$$

Dabei entsteht kein kohlensaurer Kalk. In der Rothglühhitze wird es zersetzt durch: 1) Platinschwamm, 2) durch Wasserdampf in HS und CO, 3) leichter durch Wasserstoff in HS und einen Kohlenwasserstoff, 4) vollkommen durch Kupfer in einen graphitartigen Kohlenstoff und in Schwefelkupfer, 5) endlich findet eine Reaction statt, wenn es mit seinem gleichen Volum Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, es entstehen hierbei Produkte, welche der Verf. gegenwärtig untersucht.

Mit Sauerstoff im Eudiometer zersetzt, giebt es gleiche Volumina Kohlensäure und schweflige Säure, woraus folgt, dass seine Zusammensetzung CS ist, was anderseits durch die Zersetzung mittelst Kalkwasser vollkommen bestätigt wird, und durch Bestimmung des Kohlenstoffs und des Schwefelkupfers, welche bei Zersetzung durch Kupfer entstehen.

Der Verf. wird sich noch ausführlicher mit dieser neuen Verbindung beschäftigen. Er erwähnt, dass mehre Chemiker die Darstellung derselben schon früher versucht haben, jedenfalls aber deswegen zu keinen Resultaten gelangt sind, weil die Verbindung so leicht durch Wasser oder alkalische Lösungen in Kohlenoxyd und in Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

In Beziehung auf diesen letzten Ausspruch des Verf. macht Persoz (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 23) p. 1218) folgende Mittheilung aus seiner *Introduct. à l'Etude de la Chimie moleculaire*, Strassburg 1837—1838. Es heisst dort wörtlich:

Der Schwefel und der Kohlenstoff verbinden sich direct und können zwei Verbindungen bilden. Die eine dieser Verbindungen, schon längst bekannt, ist der gewöhnliche Schwefelkohlenstoff, die andere ist noch nicht genügend untersucht, sie scheint dem Kohlenoxyd zu entsprechen. Bei der Bereitung des gewöhnlichen Sulfids im Grossen hängt das Gelingen der Operation davon ab, dass man den

Schwefeldampf rasch und in grosser Menge durch die mit der glühenden Kohle gefüllte Röhre treibt. Wenn der Schwefeldampf allmählich und langsam zugeleitet wird, so entsteht kein Sulfid, sondern es bildet sich ein gasförmiges Produkt, das an der Luft brennt unter Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure. Die Existenz dieser Verbindung, welche dem Kohlenoxyd zu correspondiren scheint, ist von Interesse, indem sie noch vollkommen die Analogie beweist, welche zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoff stattfindet.

Aus diesen Worten geht nach Persoz hervor, dass derselbe schon 1837 die Bedingungen kannte, unter welchen sich diese Schwefelkohlenstoff-Verbindung bildet und in einem andern Theile des angegebenen Werkes bespricht Persoz bei Abhandlung des Mercaptans auch die Rolle, welche die Verbindung in gewissen organischen Verbindungen spielt.

LXIX.

Ueber die chemischen Eigenschaften des Aluminiums.

Von

H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV, (No. 1) p. 19.)

Es ist sehr schwer, dem Aluminium seinen richtigen Platz in der chemischen Classification anzuweisen. Ich stellte es bisher neben Eisen und Chrom; die Arbeiten über das Silicium, mit dem es so viele Analogien zeigt, haben aber diese Ansicht geändert und ich suchte daher besonders das Verhalten des Aluminiums bei verschiedenen Temperaturgraden näher kennen zu lernen. Die Versuche von Gay-Lussac und Thenard über die Darstellung des Kaliums mittelst Kali und Eisen zeigten, dass sich das

Eisen in der Weissglühhitze wie ein Alkalimetall verhält und hinsichtlich seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff sogar über dem Kalium steht. Aehnliche Erscheinungen in der Veränderung der Affinität bei verschiedener Temperatur zeigte mir auch das Aluminium.

Bei niederer Temperatur verhält sich das Aluminium wie die Metalle, welche nur schwache Basen bilden, und es widersteht folglich den Säuren, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von Wasser ist die Eigenschaft der Thonerde, die Rolle einer Säure zu spielen, hervortretender, und es zeigt das Aluminium daher nur in Gegenwart von starken Basen, wie Kali- oder Natronlauge, energische Reactionen. Indessen ist diese Affinität noch so schwach, dass das Aluminium das Wasser in schmelzendem Kali nicht zersetzen kann. Jedoch zweifle ich nicht, dass es bei sehr hoher Temperatur Kalium wird bilden können, leider aber besitzen wir keine Gefässe, in welchen ein solcher Versuch vorgenommen werden könnte.

Das Aluminium bildet kein Protoxyd, es hat folglich nicht die Fähigkeit, ein salzartiges Oxyd Al_3O_4 zu bilden, und ist daher selbst bei sehr hoher Temperatur nicht oxydabel. Es wird in reinem Zustande selbst durch Wasserdampf wenig angegriffen. Alle diese Eigenschaften hat es mit dem Silicium gemein.

Bei etwas erhöhter Temperatur und ohne Mitwirkung von Wasser verhält sich die Thonerde noch als schwache Base, so dass das Aluminium kein Protoxyd unter der lebhaften Rothgluth zersetzt. Das mit Blei legirte Aluminium kann, wie Peligot gezeigt hat, durch Cupellation gereinigt werden. Kupferhaltiges Metall schwärzt sich unter diesen Umständen in Folge der Bildung von Kupferoxyd. Aber bei höherer Temperatur sind die Erscheinungen andere: die Thonerde tritt als Säure auf und das Aluminium nimmt in etwas geringerem Grade alle Eigenschaften des Siliciums an, so dass es z. B. die Oxyde des Bleies oder Kupfers unter Bildung von Aluminaten zersetzt.

Das Aluminium wird nicht durch Salpeter oxydirt, wenn die Wärme nicht so stark ist, dass der Salpeter sich

zersetzt, es wird dann Alkali frei und es tritt in dieser hohen Temperatur eine energische Reaction unter Entflammung ein. Das Aluminium lässt sich durch Schmelzen mit Salpeter in der Rothgluth durch die heftige Sauerstoffentwicklung sogar reinigen, nur darf dies nicht in irdenen Gefässen geschehen. Die Kieselsäure der Schmelzgefässe wird von dem Kali gelöst, das entstehende Glas aber wird vom Aluminium zersetzt und es bildet sich eine Silicium-Aluminiumverbindung von besonderen Eigenschaften, durch deren Oxydation, welche mit grosser Heftigkeit erfolgt, ein Thonerdesilicat entsteht. Ich habe dies seit zwei Jahren wiederholt in meinen Vorlesungen auf folgende Weise gezeigt. Man bringt auf einen Test in einer Muffel etwas Glaspulver, das man am besten in Form einer Kapelle aufschichtet, und legt in deren Mitte ein Stück Aluminium; nun schmilzt man mittelst des Knallgasgebläses das Aluminium, wobei es sich wenig oxydirt. Bringt man aber jetzt auch das Glas in Fluss und lässt die geschmolzenen Massen in Berührung kommen, so bildet sich eine geschmolzene Legirung von Silicium und Aluminium, welche durch Blosslegen mittelst des darauf gerichteten Gebläses mit ausserordentlichem Glanze und unter Umherschleudern weisser Funken, wie Silicium, verbrennt.

Alkalische Borate und Silicate werden sehr leicht von Aluminium zersetzt. Das Metall löst sehr beträchtliche Mengen Silicium und geringere von Bor auf, welche man, wie Wöhler und ich (dies. Journ. LXX, 344) gezeigt haben, daraus ausziehen kann. Wöhler hat gefunden, dass auch das kohlensaure Kali durch Aluminium unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird. Nach diesem Verhalten nähert sich das Aluminium ebenfalls dem Silicium, das, nach Berzelius, nicht von Salpeter angegriffen wird.

Henri Masson giebt (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 23) p. 1217) einige Notizen über die Reduction gewisser Salzlösungen durch Aluminium, nach welcher er sich der frühern Ansicht Deville's, welcher das Aluminium neben Eisen und Chrom stellte, anschliesst.

Nach seinen Beobachtungen werden die Lösungen folgender Salze fast vollständig reducirt: salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid und Cyanid, Zinnchlorür, essigsaures Bleioxyd und Kupfersalze.

LXX.

Ueber die Platinmetalle und deren Behandlung auf trocknem Wege.

Von

H. Sainte-Claire Deville und **H. Debray.**

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 21) p. 1101.)

Wir haben eine Untersuchung des Platinerzes zu dem Zwecke unternommen, aus demselben die Metalle auf rein trocknem Wege auszuziehen und zugleich dieselben auf ihren Gehalt zu prüfen. Es wurde dabei die höchste Hitze angewandt, um die Metalle in geschmolzenem Zustande zu erhalten. Alle diese einfachen Körper im Platinerze haben gemeinschaftliche Eigenschaften, dennoch zeigen einzelne Aehnlichkeiten mit den verschiedensten Körpern. So ist das Osmium ein Metalloid, das Rhodium aber ein noch edleres Metall, als Gold. Alle haben die ausgezeichnete Eigenschaft gemein, aus ihren Verbindungen durch die schwächsten Agentien im metallischen Zustande abgeschieden zu werden.

Platin. Dieses ist nach dem Palladium das am leichtesten schmelzbare Metall dieser Gruppe. Ist es einmal flüssig, so verflüchtigt es sich merklich und zeigt, im Momente des Erstarrens, die bisher nur am Silber beobachtete Erscheinung des Spritzens. Es muss also in sehr hoher Temperatur ein Oxyd entstehen, welches sich beim Erstarren wieder zersetzt. Diese Theorie des Spritzens haben wir durch den folgenden Versuch bestätigt. Wir haben Silber etwas höher erhitzt, als zu seiner Verflüch-

tigung nöthig ist, das Silber oxydirt sich in dieser Temperatur, raucht wie ein Bleibad und wenn man seine Dämpfe plötzlich abkühlt, so sieht man, dass sie aus gelbem Silberoxyd bestehen, das einen etwas hellern Ueberzug bildet, als der des Bleies ist. Dabei muss das Silber vollkommen rein sein. Proust hat schon bemerkt, dass sich das Silber vor dem Löthrohre oxydirt.

Um das Platin zum Spritzen zu bringen, muss man im Kalktiegel während längerer Zeit wenigstens 500—600 Grm. Metall schmelzen und das Metallbad schnell entblössen. Beim langsamen Erkalten spritzt es nicht.

Durch das Schmelzen des Platins in Kalk wird es äusserst rein und man erhält so weiches Metall wie reines Kupfer, wie Versuche in der Münze ergeben haben. Es ist weisser als gewöhnliches Platin und besonders zu Plattirungen geeignet, weil es alle Porosität verloren hat. Dennoch behält es die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten und die Erscheinungen der Glühlampe hervorzubringen. Sein spec. Gew. ist 21,15.

Palladium. Auch bei diesem kann man das Spritzen und zwar leichter als bei Platin hervorbringen, nur tritt dasselbe erst ein, nachdem die oberste Schicht des Metalls fest geworden ist. Der Regulus, welcher gespritzt hat, hat Höhlungen, obwohl seine Oberfläche gleichförmig ist. Das Palladium, dem Silber sehr nahe stehend, ist vielleicht oxydabler als dieses; denn seine Oberfläche ist immer von einer geringen Oxydschicht getrübt. Es verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur unter Entstehung grünlicher Dämpfe, welche sich zu einem bisterbraunen Pulver verdichten, das aus Metall und Oxyd besteht. Wie das Silber löst es sich unter Wasserstoffentwicklung in Jodwasserstoffsäure auf und zeigt wie Platin unter gewissen Vorsichtsmaassregeln die Erscheinungen der Glühlampe. Ausser Ruthenium, dass wir in dieser Hinsicht nicht prüfen konnten, bringen alle Platinmetalle diese Erscheinung hervor.

Osmium. Diese Substanz ist, wie das Arsenik, dem es überhaupt sehr ähnlich ist, bei gewöhnlichem Luftdruck unschmelzbar. In sehr hoher Temperatur verflüchtigt es

sich schnell, ohne sich zu oxydiren und ohne einen Rückstand zu lassen, wenn es rein ist. Diese Temperatur ist nicht höher als diejenige, bei welcher Platin dampfförmig wird. Man weiss, dass die Osmiumsäure bei 100° kocht; wir haben diese auffallende Eigenschaft benutzt, die Dampfdichte derselben zu bestimmen.

Bei zwei Versuchen, bei welchen die Temperaturen 246 und 286° waren, also viel höher, als der Siedepunkt und zugleich weit auseinander liegend, gelangten wir zu den Zahlen 8,89 und 8,87, wonach die Osmiumsäure 2 Vol. Dampf entspricht. Diese Zahlen ergaben aber ausserdem, dass das Aequivalent des Osmiums wahrscheinlich eine geringe Correction erleiden muss, welche es mit dem des Platins gleichstellen würde. Bei diesem Versuche ist die Menge des reducirten Osmiums unwägbar und von keinem Einflusse auf die nach Dumas' Verfahren erhaltenen Zahlen. Beim Oeffnen des Ballons unter Quecksilber bemerkt man eine eigenthümliche Erscheinung, das Quecksilber erhält nämlich in Berührung mit der Osmiumsäure die Eigenschaft, das Glas zu benetzen und der Ballon erscheint vollkommen überzogen mit durch das Quecksilber reducirtem Osmium oder mit einem Osmium-Amalgam.

Die zu diesen Versuchen angewendete Osmiumsäure war sehr rein, sie wurde nach der Vorschrift von Berzelius durch Glühen des Osmiums in einem Sauerstoffstrome erhalten.

Rhodium. Dasselbe schmilzt schwerer als Platin. Ein Feuer, welches 300 Grm. Platin in Fluss bringt, brachte in derselben Zeit nur 40—50 Grm. Rhodium zum Schmelzen. Von einer Verflüchtigung konnten wir nichts beobachten, es oxydirt sich aber oberflächlich und spritzt wie Palladium. Die Oberfläche der Barren ist öfters bläulich. Das gereinigte und von Silicium und Osmium durch Schmelzen in Kalk befreite Rhodium zeigt sehr auffallende Eigenschaften. Es ist nicht so weiss und glänzend wie Silber, aber eben so weich und dehnbar, wie Chapuis beobachtet hat.

Herr Chapuis, Platinfabrikant, hat in seiner Fabrik eine Legirung aus 30 Th. Rhodium und 70 Th. Platin

dargestellt, welche wir leichter schmelzen konnten, als Rhodium. Diese Legirung lässt sich nach dem Schmelzen und Reinigen gut bearbeiten und wird nicht von Königswasser angegriffen, was sie für chemische Geräthschaften mit grossem Vortheil anwenden lässt.

Iridium. Es ist am schwersten schmelzbar unter allen Platinmetallen. In derselben Zeit, in welcher **100—150** Grm. Platin schmelzen, kommen kaum **10** Grm. Iridium in Fluss. Nach dem Schmelzen und Reinigen ist es noch immer spröde, lässt sich jedoch unter dem Hammer etwas abplatten. Es ist nicht flüchtig. Es condensirt Gase an seiner Oberfläche und eignet sich zu Versuchen mit der Glühlampe.

Ruthenium. Wir haben dieses Metall noch nicht vollständig rein erhalten können. Es scheint in sehr hoher Temperatur in Berührung mit Kalk zu verschwinden unter Bildung einer krystallinischen Schlacke und Zurücklassung eines sehr schwer schmelzbaren Regulus, dessen Dichte wenigstens 17 ist und der viel Iridium zu enthalten scheint.

Wir werden später die Methode beschreiben, nach welcher wir auf trocknem Wege Platin, Osmium und Iridium behandelten, um diese Körper rein oder in Form von Legirungen darzustellen. So haben wir aus Platinerz eine Legirung erhalten, welche das Platin, Rhodium und Iridium des Erzes enthält und nach dem Schmelzen eine ausserordentliche Weichheit und Dehnbarkeit, aber dennoch grosse Festigkeit besitzt. Diese letzte, oft werthvolle Eigenschaft charakterisirt das Platin von Janetty, welches mittelst Arsenik, nach einem jetzt nicht mehr befolgten Verfahren dargestellt wurde.

LXXI.

Notizen.

1) *Künstliche Bildung von wasserhaltigen kohlensauren Erden und Metalloxyden.*

Von A. Damour.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 11.) p. 561.)

Die kohlensauren Metalloxyde und Erden sind schon früher in krystallinischem Zustande durch verschiedene Methoden erhalten worden. Ausser der Methode, lösliche Salze durch kohlensaures Alkali in verschlossenen Gefässen bei erhöhter Temperatur zu zersetzen, oder die Lösung eines Salzes in mit Kohlensäure übersättigtem Wasser durch ein doppeltkohlensaures Alkali zu fällen und auf geeignete Weise die Kohlensäure allmählich entweichen zu lassen, hat man auch die Methode angewandt, ein saures Salz in der Kälte in eine gesättigte Auflösung eines doppelt-kohlensauren Alkalis zu giessen. Die hierbei frei werdende Kohlensäure wirkt lösend auf die kohlensaure Verbindung und lässt diese, indem sie bei gewöhnlichem Luftdruck langsam entweicht, in krystallisirtem Zustande sich ausscheiden. Man erhält auf diese Weise bald einfache, bald Doppelverbindungen, mit Kohlensäure und Wasser. So hat H. Deville verschiedene krystallisirte Verbindungen dargestellt, z. B. durch Zusammengiessen einer sauren Auflösung des salpetersauren Kupferoxyds und einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron das Hydrocarbonat von Kupferoxyd und Natron erhalten.

Ich habe eine Reihe von Versuchen unternommen, um die directe Einwirkung der Kohlensäure auf die Erden und die Metalloxyde zu untersuchen. Der hierzu benutzte Apparat besteht aus einer Glasflasche mit 2 Abtheilungen, wie man sie zur Fabrikation des künstlichen Selterwassers gebraucht. Man zerrührt das frisch bereitete oder noch feuchte Carbonat oder Oxyd in destillirtem Wasser, bringt

dieses dann in den einen Raum des Apparats, der zur Absorption des Gases bestimmt ist, während man im andern Raume aus Weinsäure und doppelt-kohlensaurem Natron die Kohlensäure entwickeln lässt. Darauf verschliesst man den Apparat.

Nach mehrtägiger Digestion giesst man die mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit ab, sie enthält nun eine gewisse Menge des Oxyds aufgelöst, und überlässt sie an freier Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen der freiwilligen Verdunstung. Die Hydrocarbonate scheiden sich alsdann, jedoch sehr langsam, in Form von pulvrigen Flocken oder in mehr oder weniger schönen Krystallen ab, welche öfters einige Millimeter Durchmesser haben. So gelang es mir, ein Magnesiahydrocarbonat in grossen Krystallen von vollkommener Klarheit darzustellen, indem ich auf ein Gemisch von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia kohlensaures Wasser wirken liess. Dieses Gemisch war durch Fällung einer neutralen Auflösung von Dolomit in Salpetersäure mit kohlensaurem Ammoniak erhalten worden. Das mit Kohlensäure gesättigte Wasser hat den kohlensauren Kalk, und in viel grösserer Menge die kohlensaure Magnesia gelöst. Durch Aussetzen an die Luft gab diese Lösung nach den ersten Tagen kleine Nadeln von kohlensaurem Kalk, nach freiwilligem Verdampfen an der Luft war sie nach ungefähr 2 Monaten auf ein Sechstel ihres ursprünglichen Volumens reducirt und hatte Krystalle von wasserhaltiger kohlensaurer Magnesia abgesetzt. Diese Krystalle sind schiefe rhombische Prismen und verhalten sich eben so wie das von Marignac (s. dies. Journ. LXIX, p. 60) beschriebene Hydrocarbonat:

$$MgO, CO_2 + 4aq.$$

Beim schwachen Erwärmen verlieren diese Krystalle einen Theil ihres Wassers und werden undurchsichtig. Ihre qualitative Analyse zeigte, dass sie keinen Kalk enthalten und wesentlich aus Magnesia, Kohlensäure und Wasser bestehen.

Durch Anwendung desselben Apparats fand ich, dass das mit Kohlensäure gesättigte Wasser beträchtliche

Mengen der Oxyde von Eisen, Zink, Blei, Silber und Kupfer auflöst. Die kupferhaltige Lösung hat eine schöne himmelblaue Farbe. Beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich aus einigen dieser Lösungen die Carbonate in Form von Häutchen oder amorphen Flocken aus, andere in mikroskopischen Krystallen ab. Bei allen diesen Versuchen ist die Zeit eine wichtige Bedingung des Gelingens.

---

2) *Ueber das Steinsalz*

theilt Marguerittte (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 7.) pag. 348) folgende Beobachtungen mit:

Schmilzt man das Kochsalz, so krystallisirt es bekanntlich beim Erkalten in verschiedenen Formen, namentlich in Würfeln. Diese Krystalle sind mehr oder weniger undurchsichtig und immer gefärbt, wenn man gewöhnliches Kochsalz oder rohes Steinsalz anwendet. Schmilzt man dagegen reines Kochsalz und lässt dieses langsam erkalten, so erhält man öfters Krystalle von beträchtlicher Grösse und von vollkommener Durchsichtigkeit.

Das natürliche Steinsalz von grauer, rother oder brauner Farbe kann bei Abschluss der Luft geschmolzen werden, ohne sich zu entfärben; es entfärbt sich dagegen vollkommen beim Schmelzen an der Luft und bei langsamem Erkalten, indem sich die erdigen Bestandtheile am Boden des Tiegels sammeln, das Chlormagnesium zersetzt und die färbenden Bestandtheile in Berührung mit der feuchten Atmosphäre und unter ihrem oxydirenden Einfluss zerstört werden. Die geschmolzene Masse scheidet sich durch Krystallisation frei von allen Unreinigkeiten ab, indem sich zwei leicht zu trennende Schichten bilden.

Dieses Verfahren könnte bei Reinigung des rohen Steinsalzes oder des Meersalzes mit Vortheil angewendet werden.

---

3) *Ueber den Ursprung des Salpeters*

hat Desmarest (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 2.) p. 89) Versuche gemacht, aus welchen sich folgende Schlüsse ergeben:

1) Der Stickstoff und der Sauerstoff der Luft sind nicht fähig, sich unter dem Einflusse der Elektricität zu Salpetersäure verbinden zu können.

2) Die Salpetersäure bildet sich nicht unter dem Einflusse des Ozons, auch nicht, wenn lufthaltiges Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt wird.

3) Sie bildet sich nicht durch Oxydation des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffs auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs.

4) Sie entsteht nur dann, wenn Stickstoff sich neben überschüssigem Sauerstoff vorfindet, d. h. unter Bedingungen, welche sich gewöhnlich in der Natur nicht finden.

---

4) *Ueber die Umbildung des löslichen Gummi in den unlöslichen Zustand.*

Von A. Gélis.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 4.) p. 144.)

Erhitzt man pulverisirtes arabisches Gummi auf 100°, so verliert es eine gewisse Menge Wasser und hat dann die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$. Bei 120° verliert es ein weiteres Aequivalent Wasser, es ist dann $C_{12}H_{10}O_{10}$, ist also isomer mit trockner Stärke. Es hat dadurch noch keine Veränderung in seiner Natur erlitten und löst sich noch vollkommen in Wasser, mit Ausnahme des mechanisch beigemengten Kalkes. Wenn man es dagegen während einiger Zeit auf 150° erhitzt, so bildet sich fast das ganze Gummi in eine schleimige, in kaltem Wasser unlösliche Verbindung um. Diese Umwandlung ist von keinem weitern Wasserverlust begleitet und kann mit der Umbildung der Stärke in Dextrin verglichen werden.

Um das unlösliche Gummi farblos zu erhalten, muss man Vorsicht anwenden, indem die den Gefässen anliegenden Theile desselben bei 150° gelblich werden, das Innere der Masse ist aber dann noch farblos. Durch Waschen mit Wasser kann das unlösliche Gummi von dem noch unveränderten gereinigt werden. Es schwillt in kaltem Wasser auf, jedoch viel weniger, als Traganth, aber eben so stark wie Cerasin. Erhitzt man das Gummi in Form von Stücken, so verhält sich das Produkt gegen Wasser wie Kirschgummi, Aprikosengummi etc., von welchem es sehr schwer zu unterscheiden ist.

Nach diesen Eigenschaften möchte man die Identität des Cerasins und Arabins annehmen, besonders, da die Umwandlung ohne Wasserverlust vor sich geht und weil das Cerasin und das Arabin dieselbe procentische Zusammensetzung haben.

Wie dem auch sei, das modificirte Gummi oder künstliche Cerasin hat alle bekannten Eigenschaften des von Berzelius beschriebenen Pflanzenschleims.

Es gab beim Behandeln mit Salpetersäure eine reichliche Krystallisation von Schleimsäure, wie Traganth, und wandelte sich beim Kochen mit Wasser in ein neues lösliches Gummi um.

Dieses letztere wird allgemein als Arabin betrachtet. Der Verf. hielt es anfänglich für analog dem gummiähnlichen Körper, welchen Biot und Persoz erhielten, als sie 8 Th. *Gummi arabicum* mit $17^1/_2$ Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäure kochen liessen, eine Substanz, welche beide Chemiker mit dem Dextrin verglichen haben. Aber beide sind verschieden, denn dieses regenerirte Gummi verhält sich bei 150° wie Arabin und reproducirt augenblicklich künstliches Cerasin.

Eine vergleichende Prüfung des Rotationsvermögens dieser Substanzen würde vielleicht die Frage entscheiden.

5) *Die Analyse eines Schalsteins*

von Villmar (Amt Runkel) ist von A. Eglinger unt Leitung von Fresenius (Jahrb. d. Vereins für Natı kunde im Herzogth. Nassau. Heft XI.) ausgeführt word(

Das spec. Gewicht war = 2,8181. Die Analyse wur nach der von Neubauer und Dollfus befolgten M thode (Jahrb. d. Vereins etc. 1855) ausgeführt.

In Essigsäure löslich	= 11,539	p. C.
In Salzsäure löslich	= 17,505	„
Der unlösliche Rückstand betrug	= 70,227	„
	99,271	p. C.

1. *Die essigsaure Lösung gab in* 100:

$CaOCO_2$	= 93,734
$MgOCO_2$	= 3,102
$FeOCO_2$	= 1,759
$MnOCO_2$	= 1,405
	100,000

2. *Die salzsaure Lösung auf* 100 *berechnet gab:*

Al_2O_3	= 10,471	4,90	14,04
Fe_2O_3	= 30,483	9,14	
FeO	= 4,096	0,91	3,65
CaO	= 5,284	1,50	
MgO	= 3,104	1,24	
SiO_2	= 37,223	19,33	
HO	= 3,873	3,44	
PO_5	= 5,267	2,95	
Mn_3O_4	= 0,199	0,04	
	100,000		

3. *Der unlösliche Rückstand auf* 100 *berechnet gab:*

Al_2O_3	= 24,824	11,62	12,89
Fe_2O_3	= 4,280	1,27	
SiO_2	= 53,886	27,89	
MgO	= 0,800	0,32	2,77
KO	= 8,475	1,43	
NaO	= 3,972	1,02	
HO	= 3,763	3,34	
	100,000		

4. *Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit dem Rücksta zusammen berechnet ergiebt:*

Rückstand	= 70,227	p. C.
In salzsaurer Lösung	= 17,505	„
	87,732	p. C.

	Proc.	In 100.	O.	
SiO_2 =	44,359	50,562	25,94	
Al_2O_3 =	19,264	21,957	8,37	11,22
Fe_2O_3 =	8,342	9,508	2,85	
FeO =	0,717	0,817	0,18	
CaO =	0,925	1,054	0,30	
MgO =	1,105	1,259	0,50	2,95
KaO =	5,952	6,784	1,15	
NaO =	2,790	3,186	0,82	
PO_5 =	0,922	1,050	0,05	
Mn_3O_4 =	0,035	0,039	0,01	
HO =	3,321	3,785	3,36	
	87,732	100,000		

6) *Ueber die Darstellung weisser Sapphire*

in kleinen, isolirten Krystallen durch Gebläsefeuer in gewöhnlichen Tiegeln macht A. Gaudin (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 14.) pag. 716) folgende Mittheilungen:

Schon vor 20 Jahren erhielt der Verf. künstliche Rubine (s. dies. Journ. XII, 448) durch Schmelzen von Ammoniakalaun unter Zusatz von 5 Tausendtheilen gelbem chromsauren Kali im Knallgasgebläse. Seit dieser Zeit erhielt derselbe eine Druse von Korundkrystallen, die mit blossem Auge sichtbar waren und die sechsfache Spaltbarkeit des natürlichen Minerals zeigten. Sie entstand beim Schmelzen eines Stückchens Kalialaun in einem Platinrohre, das in einen Russtiegel eingesetzt war. Das Rohr, welches den Tiegel überragte, war geschmolzen, so dass mehrere Platinkugeln in den Krystallen der Druse eingeschlossen blieben. Vor dem Erkalten war die Kugel durchsichtig, wurde aber dann durch Krystallisation hohl und etwas milchicht.

500 Grm. Kalialaun, die im Porcellanofen calcinirt werden sollten, hatten sich dabei in eine schwarze Masse umgebildet, die glänzende Theilchen zeigte und einen künstlichen compacten Korund vorstellte.

Ebelmen (s. dies. Journ. LIV, p. 143) stellte 10 Jahre später Korunde mittelst Borsäure als Flussmittel dar.

Dem Verf. ist es auf folgende Weise gelungen, durchsichtige Krystalle von Thonerde darzustellen.

In einen gewöhnlichen, mit Russ ausgefütterten Tiegel wurden gleiche Theile Alaun und schwefelsaures Kali gebracht, beide geglüht und gepulvert. Der Tiegel wurde während einer Viertelstunde einem heftigen Gebläsefeuer ausgesetzt. Nach dem Zerschlagen desselben fand sich in der Höhlung des Beschlags eine Concretion voll glänzender Punkte, die aus Schwefelkalium bestand und Krystalle von Thonerde einschloss. Durch Behandeln mit verdünntem Königswasser in der Wärme erhält man ein feinsandiges Pulver, das man mehrmals auswäscht.

Durch dieses Verfahren erhält man keine gefärbten Steine, weil die Kohle alle färbenden Metalloxyde reducirt.

Die Krystalle sind um so dicker, je grössere Quantitäten Rohmaterials man anwendet und je länger man glüht. Die vom Vf. in einem kleinen Gebläse erhaltenen Krystalle haben ein Millimeter Seitenlänge und sind ein Drittel Millimeter dick.

Ihre Härte ist ausserordentlich, sie zeigten sich härter, als natürliche Rubine, welche zu Zapfenlöchern in Uhren dienen. Auch die Durchsichtigkeit dieser Krystalle ist sehr gross.

Nach der Untersuchung des Verf. wirkt das Schwefelkalium lösend auf die Thonerde, denn man erhält dieselben Krystalle, wenn man geglühte Thonerde und Schwefelkalium in den Tiegel bringt.

Es können folglich die Chlorüre, Sulfüre, Fluorüre, Cyanüre, mit einem Worte alle die binären Verbindungen, die schwer zersetzbar und schwer flüchtig sind, Mittel abgeben, eine Menge unlöslicher Krystalle zu erhalten. Es ist vielleicht möglich, mittelst des Sauerstoffgebläses sogar den Kohlenstoff zu lösen und ihn in Diamantform zu verwandeln. Bei Darstellung von Silicium wurde wenigstens ein schwarzes Glas erhalten, das keine Thonerde und kein Bor enthielt und den Rubin ritzte.

Dieser einfache Körper entstand, als kieselsaures Kali mit Schwefelkalium erhitzt wurde.

7) *Ueber die Auffindung des Fluors*

und die Einwirkung der Säuren auf das Glas hat J. Nicklès (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 13.) p. 679) Versuche gemacht, aus welchen sich Folgendes ergiebt:

Die bisher angewandte Methode, das Fluor in kieselsäurefreien Verbindungen zu entdecken, indem man es mittelst Schwefelsäure als Fluorwasserstoffsäure entwickelt und diese auf Glas wirken lässt, ist unzuverlässig, indem eine Einwirkung auf das Glas auch stattfindet:

1) Durch eine Mischung von destillirtem Wasser und reiner Schwefelsäure, da alle Schwefelsäure, welche nach den bekannten Methoden gereinigt worden ist, dennoch wahrnehmbare Mengen von Fluorwasserstoffsäure enthält.

2) Durch die Dämpfe der zur Entwicklung des Fluors geeigneten Säuren, welche dieselbe Wirkung auf das Glas zeigen, wie sie bei Fluorwasserstoff beobachtet wird. Der Beweis für diese Angabe kann leicht auf folgende Weise geführt werden:

Man bedeckt einen Platintiegel, der zur Hälfte mit rauchender Schwefelsäure gefüllt ist, mit einer auf bekannte Weise vorgerichteten und mit einer Stachelschweinborste gravirten Glasplatte und setzt darauf zur Schwefelsäure Wasser, worauf eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet. Diesen Wasserzusatz wiederholt man so lange, bis keine Temperaturerhöhung mehr eintritt, während man das Glasplättchen durch aufgegossenes Wasser abkühlt. Darauf schmilzt man den Wachsüberzug des Glases ab, reinigt es mit einem Leinwandlappen und findet die auf dem Glase angebrachte Zeichnung deutlich geätzt, so dass sie mit blossem Auge sichtbar ist.

Man könnte nach den Resultaten dieses Versuchs glauben, dass der Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an Fluorwasserstoffsäure ein sehr beträchtlicher wäre, es ist jedoch leicht das Gegentheil zu beweisen, denn neu-

tralisirt man die rauchende Schwefelsäure und entwickelt aus dem entstandenen Salze durch eine geeignete Säure die Fluorwasserstoffsäure, so ist die Aetzung auf dem Glase so schwach, dass sie erst nach dem Anhauchen sichtbar wird.

Alle Säuren ätzen im dampfförmigen Zustande mehr oder weniger stark das Glas und fixiren auf ihm die in der Wachsschicht angebrachten Zeichnungen. Selbst Wasserdampf bringt diese Erscheinung hervor, was nach den Untersuchungen Pelouze's über die Einwirkung des Wassers auf Glas (s. dies. Journ. Bd. LXXI, pag. 49) nicht auffallend erscheint. Diese Erscheinungen finden auch bei Gegenwart von Kieselsäure statt, und dies beweist ebenfalls, dass sie nicht durch Fluorwasserstoffsäure hervorgerufen werden. Um sie besser beobachten zu können, ist es gut, den Tiegel in ein Sandbad zu setzen und die Glasplatte gut abzukühlen.

Der Verf. glaubt daher, dass bei Auffindung von Fluor oft Irrungen stattgefunden haben und schlägt vor, die zu ätzende Glasplatte stets durch ein Blättchen von Bergkrystall zu ersetzen, welcher allen Säuren, ausser der Fluorwasserstoffsäure, widersteht.

LXXII.
Ueber die wichtigsten Grundsätze der Bereitung und Benutzung des Holzleuchtgases.

Von
Prof. Dr. **Pettenkofer** *).

(A. d. Gel. Anz. d. k. bayr. Akad. d. W.)

Die Versuche, das Holzgas zur Beleuchtung zu benutzen, haben gegen Ende des vorigen Jahrhunderts in Frankreich ihren Anfang genommen. Die Thermolampe von Lebon, ein Holzgasapparat, hat damals und auch noch Anfangs dieses Jahrhunderts mehrfach die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, namentlich in Gegenden von Deutschland, Schweden und Russland, wo die Steinkohle selten war. Diese Beleuchtungsart konnte sich aber nirgends behaupten und wurde überall wieder schnell verlassen, wohl vorzüglich aus dem Grunde, weil die Leuchtkraft des Gases allzu gering war, und mit dem Steinkohlengase in dieser Beziehung nicht entfernt eine Concurrenz bestehen konnte, welches sich inzwischen mehr und mehr entwickelt und verbreitet hat. Es ist nicht ein einziger Fall bekannt, dass sich das Holzgas der damaligen Zeit irgendwo auf den Standpunkt eines regelmässigen Beleuchtungsdienstes erschwungen hätte. Dumas bezeichnet dies in seiner angewandten Chemie Bd. I, Buch II, Capitel VIII (deutsche Bearbeitung von Engelhart und Buchner Bd. I, S. 724) mit klaren Worten: „Die Thermolampe von Lebon, ein Apparat, welcher zu gleicher Zeit Wärme und

*) Der Herr Verf. ist mit Durchführung einer grösseren Arbeit über den genannten Gegenstand beschäftigt, deren Veröffentlichung in den Abhandlungen der naturwissenschaftlich-technischen Commission der k. bayr. Akademie sich jedoch noch einige Zeit verzögern wird.

Licht verbreitet, und welchen er als Hausgeräth einführen wollte, hatte keinen Erfolg, sei es nun der schwierigen Behandlung oder des schwachen Lichtes wegen, welches dieselbe erzeugte. Die Gase, welche sich darin bildeten, konnten nur Sumpfluft und Kohlenoxydgas sein, welche bekanntlich beide sehr schwach leuchten.

Die auf die Resultate der Thermolampe gegründete Ansicht wurde von allen gelehrten Chemikern angenommen und es sind bisher in der Wissenschaft keine Thatsachen bekannt geworden, welche dieser Ansicht widersprechen konnten, hingegen viele, welche sie bestätigten. Im Jahre 1849 wurde ich veranlasst, neue Versuche über Holzgas anzustellen. Ich fand vollkommen bestätigt, was Dumas angiebt, nämlich dass man bei der Temperatur der Verkohlung des Holzes nur solche Gase erhält, welche zur Beleuchtung nicht dienen können, weil neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas keine schweren oder Doppelkohlenwasserstoffe sich bilden. Die Temperatur des siedenden Quecksilbers, bei welcher die Steinkohle noch nicht im mindesten zersetzt wird, reicht hin, Holz vollständig zu verkohlen. Wenn man kleine Holzstücke in eine Glasretorte bringt, welche zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist, und dieses bis zum Sieden erhitzt, so wird das Holz vollständig verkohlt; man erhält schwarze glänzende Kohle. Fängt man die dabei sich entwickelnden Gase auf, so erhält man ein Gemenge, welches nach völliger Abkühlung und Trocknung

in 100 Theilen 54,5 Kohlensäure,
33,8 Kohlenoxyd und
6,6 Sumpfgas

mit Einschluss von etwa 5 p. C. atmosphärischer Luft enthält. Bei der Prüfung dieses Gasgemisches mit rauchender Schwefelsäure nach der Methode von Bunsen ergiebt sich keine bemerkbare Verminderung des Volums, so dass man auf eine fast völlige Abwesenheit von schweren Kohlenwasserstoffen schliessen kann. —

Werden aber die Dämpfe, welche bei der Verkohlung des Holzes entweichen, noch wesentlich höher erhitzt, so entsteht beträchtlich mehr Gas und gehen Zersetzungen

vor sich, bei denen schwere Kohlenwasserstoffe sich bilden, und zwar in solcher Menge und von so bedeutendem Kohlenstoffgehalte, dass dieses Holzgas reicher daran ist, als das Gas der gewöhnlichen Steinkohle.

Die bei höherer Temperatur aus Holz entstandenen Gase enthalten nach ihrer völligen Abkühlung:

18	bis	25	p. C.	Kohlensäure
40	„	50	„	Kohlenoxyd
8	„	12	„	Einfach-Kohlenwasserstoff (Sumpfgas)
14	„	17	„	Wasserstoff
6	„	7	„	Schwere Kohlenwasserstoffe.

Nach den Analysen schwankt der Kohlenstoffgehalt eines Volums der im Holzgase enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe zwischen 2,8 und 3,1 Volumen Kohlenstoffdampf*).

Verschiedene Holzarten geben ziemlich gleich zusammengesetzte Gase, so dass zwischen Buchenholz und Fichtenholz in dieser Beziehung kaum ein Unterschied besteht, der sich auch in den Nebenprodukten Holztheer, Holzessig und Holzkohlen nicht wesentlich zeigt.

Mit diesen Beobachtungen ist das Holzgas unbestreitbar in die Reihe der leuchtfähigen Stoffe eingetreten. Die Form des Apparates, in welchem die Verkohlung des

*) Analyse eines Holzgases aus der Fabrik des Eisenbahnhofes zu München, im ungereinigten Zustande:

25,72	Kohlensäure
40,59	Kohlenoxyd
11,06	Einfach-Kohlenwasserstoff
15,07	Wasserstoff
6,91	Schwerer Kohlenwasserstoff.

In 1 Volum der schweren Kohlenwasserstoffe sind 2,82 Volume Kohlenstoffdampf.

Analyse eines Holzgases aus der Fabrik der Stadt Bayreuth, wie es zur Beleuchtung diente:

2,21	Kohlensäure
61,79	Kohlenoxyd
9,45	Einfach-Kohlenwasserstoff
18,43	Wasserstoff
7,70	Schwerer Kohlenwasserstoff
0,42	Stickstoff.

In 1 Volum der schweren Kohlenwasserstoffe sind 3,1 Volume Kohlenstoffdampf.

Holzes und die Erhitzung der Dämpfe vorgenommen wird, kann natürlich sehr verschieden sein. Meine ersten Versuche im kleinen Maasstabe führte ich in einem gusseisernen Rohre aus, dessen glühender Theil zu $^2/_3$ mit Holz und zu $^1/_3$ mit kleinen Eisenstücken gefüllt war. Wenn das Rohr und die Eisenstücke hellroth glühend waren, wurde das Holz eingeschoben. Bei der Anwendung im Grossen wurde anfangs die Retorte, in welcher das Holz verkohlt wurde, mit Röhren umgeben, welche glühend erhalten wurden, und in denen die Dämpfe hin und her gehen mussten, gegenwärtig aber hat man diese complicirten Retorten verlassen und bedient sich einfacher, welche den Holzdämpfen den gleichen Hitzgrad mittheilen, wie die complicirten. Dieselben sind nämlich im Verhältniss zu einer Ladung Holz (60 Kilogr.) sehr gross, sie würden mit Leichtigkeit die dreifache Menge Holz fassen. Bei diesen einfachen Retorten muss übrigens das Holz sehr gut getrocknet sein, wenn man viel und gutes Gas erhalten will. In $1^1/_2$ Stunde ist die Destillation beendigt, und man erhält nach Abzug der Kohlensäure mindestens circa 16 Kubikmeter (nahezu 600 bayr. Kubikfuss) leuchtendes Gas.

Die Beobachtung, dass es von der Temperatur der Holzdämpfe abhänge, ob sich nach der Condensation im Gase leuchtende Kohlenwasserstoffe in hinlänglicher Menge finden oder nicht, ist als der Kern der ganzen Holzgasfabrikation zu betrachten.

In dem Zustande, in welchem das Gas aus der Retorte kommt, und nachdem es abgekühlt, ist es noch nicht brauchbar als Licht; denn es enthält im Vergleiche mit den sonst üblichen Leuchtgasen eine ungewöhnlich grosse Menge Kohlensäure. Die Gegenwart der Kohlensäure beeinträchtigt die Leuchtkraft aller Gase in einem höchst auffallenden Grade. Das Leuchten einer Gasflamme beruht bekanntlich darauf, dass sich in Folge der Hitze an der verbrennenden Oberfläche derselben Kohlenstoff ausscheidet, und dieser weiss glühend wird, bevor er selbst im Sauerstoff zu verbrennen vermag. Wenn man ein Leuchtgas mit einer hinlänglichen Menge atmosphärischer Luft

mischt, so brennt es bekanntlich mit sehr hoher Hitze, aber ohne zu leuchten.

Die Temperatur, bei welcher sich Kohlenstoff aus den Leuchtgasen ausscheidet, ist nicht niedriger als jene Temperatur, bei welcher dieser Kohlenstoff in vorhandenem Sauerstoffe verbrennt, ohne sich zuvor auszuscheiden. Ebenso wie der freie Sauerstoff der atmosphärischen Luft wirkt auch theilweise der gebundene Sauerstoff der Kohlensäure und des Wassers auf die Kohle: im ersten Falle entstehen Kohlenstoff und Kohlenoxyd, im letzteren Wasserstoff und Kohlenoxyd. 2 Volume Kohlensäure können 1 Volum Sauerstoff zur Verbrennung von Kohle abgeben, oder, was in der Flamme das Gleiche ist, die Ausscheidung von weissglühendem Kohlenstoffe in diesem Verhältnisse verhindern. In 1 Volum Kohlensäure ist mithin für die Leuchtkraft eines Gases so viel schädlicher Sauerstoff, als in $2^1/_2$ Volumen atmosphärischer Luft, welche nur $^1/_5$ Sauerstoff enthält. Hieraus erklärt sich die grosse Schädlichkeit der Kohlensäure in allen Leuchtgasen. Die Steinkohlen liefern bei der Destillation gemäss ihrer Zusammensetzung viel weniger Kohlensäure, als Holz, — zwischen beiden stehen die Braunkohlen. Es ist somit klar, dass die Kohlensäure auch aus dem Holzgase möglichst entfernt werden muss. Im Grossen geschieht es mit trockenem Kalkhydrat, und haben die Apparate eine solche Vollkommenheit erreicht, dass bei einiger Sorgfalt höchstens $^1/_2$ p. C. Kohlensäure im Gase zurückbleibt.

Ein dritter wichtiger Punkt bei allen Leuchtgasen ist die Grösse der Oeffnungen an den Brennern. Schon aus der oben mitgetheilten Zusammensetzung des Holzgases geht hervor, dass dasselbe, auch von Kohlensäure befreit, ein viel grösseres specifisches Gewicht haben müsse, als Steinkohlengas. Man kann annehmen, dass das specifische Gewicht durchschnittlich nicht unter 700 beträgt, das der Luft als 1000 angenommen. Das Steinkohlengas erreicht in der Regel nicht 500. Diese Verhältnisse sind von grösster Wichtigkeit für die Form und den Umfang des Flammenkörpers. Je leichter das Gas, desto leichter die Ausströmung und Ausdehnung in der Luft, — je

schwerer dasselbe, desto träger das Ausströmen und Aufsteigen in der Luft. Ein leichteres Gas wird beim Ausströmen die umgebende Luft mehr durchschneiden und trennen, während ein schwereres Gas sich im Verhältniss mehr mit der umgebenden Luft reiben und mischen wird. Damit diese Mischung mit Luft nicht einen der Leuchtkraft schädlichen Grad erreiche, muss die Ausströmöffnung an den Brennern bei Holzgas wesentlich breiter sein, als bei Steinkohlengas. Holzgas, aus gewöhnlichen Steinkohlengasbrennern, die für ein stündliches Consumo von 70 bis 100 Liter (3—4 Kubikfuss) berechnet sind, unter etwas starkem Drucke gebrannt, giebt in der Regel eine fast ganz lichtlose Flamme, während dasselbe Gas in derselben Menge aus Brennern mit weiten Oeffnungen gebrannt, eine Leuchtkraft entwickelt, welche über der des gewöhnlichen Steinkohlengases steht. Nach sehr genauen und umfangreichen Untersuchungen der Herren von Liebig und Steinheil verhält sich die Leuchtkraft des Holzgases zu der des Steinkohlengases wie 6:5.

Abgesehen von der Billigkeit, die sich nach localen Verhältnissen richtet, hat das Holzgas einen Vorzug vor dem Steinkohlengase darin, dass es unter allen Umständen frei von Schwefel- und Ammoniak-Verbindungen ist, so dass bei seiner Verbrennung niemals schweflige Säure oder Salpetersäure entstehen kann, was bei Steinkohlengas manchmal in fühlbarem Grade vorkommt. Seiner absoluten Unschädlichkeit für zarte Farben und Metalle hat dieses Gas namentlich seine Einführung in Basel und Pforzheim zu danken. Auch die jüngsten Versuche in Zürich bestätigen wieder die gänzliche Unschädlichkeit des verbrannten und nicht verbrannten Holzgases für die zartesten Farben auf Seide.

Der Geruch des Holzgases ist sehr durchdringend und leicht wahrnehmbar, aber den meisten Personen nicht so widerlich, wie der des Steinkohlengases.

So viel in aller Kürze über die wesentlichsten, wissenschaftlichen Grundlagen der Holzgasbeleuchtung, welche selbstverständlich auch auf Torf und Braunkohlen anwendbar sind.

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, einige historische Notizen über die Entstehung des Holzgases beizufügen. Die erste Anregung zur Wiederaufnahme der Versuche über die anscheinend längst erledigte Frage, ob man aus Holz concurrenzfähiges Leuchtgas gewinnen könne oder nicht, verdanke ich Herrn Baurath Ruland in München. Er veranlasste mich im Winter $18^{48}/_{49}$ zu Versuchen mit sehr harzhaltigem Holze. Als ich aber fand, dass selbst Holz mit 25 p. C. Harzgehalt noch kein Gas von hinlänglichem Kohlenstoffgehalte liefere, fing ich an, im Processe der Holzdestillation eine Ursache zu suchen, welche das Entstehen von Leuchtgas verhindere. Als solche betrachtete ich zuletzt die niedrige Temperatur, bei welcher das Holz in Kohle und Dämpfe zerfällt. In diesem Punkte unterscheidet sich die Zersetzung des Holzes und der Steinkohle wesentlich. Während letztere bei der Temperatur, welche eben zu ihrer vollständigen Verkohlung hinreicht, bereits Gase von sehr hohem Kohlenstoffgehalte liefert, entwickelt Holz bei der viel niedrigeren Temperatur, bei welcher es verkohlt, nur Gase ohne Leuchtkraft; erst bei einer viel höheren Temperatur, als zur Verkohlung des Holzes erforderlich ist, entstehen leuchtende Kohlenwasserstoffe und vermehrt sich auch die Menge der übrigen Gase. Aber selbst nachdem ich dieses wusste und nachgewiesen hatte, blieb mir am Holzgase noch manches räthselhaft, bis ich die unerlässliche Nothwendigkeit der Entfernung der Kohlensäure und die wesentliche Funktion der Weite der Ausströmöffnungen an den Brennern erkannt hatte. Erst jetzt gelang es mir, die Leuchtkraft des Holzgases zur Anschauung und Geltung zu bringen. Nachdem die Sache principiell so weit geordnet war, sollten die für die Ausführung im Grossen nöthigen Erfahrungen gewonnen werden. Ich ermunterte zwei meiner Freunde, Hrn. Baurath Ruland und Hrn. v. Pauli, Director des bayrischen Civil-Bauwesens, ein solches Unternehmen mit Rath und That zu unterstützen. Wir bewarben uns, den damals neuerrichteten Bahnhof in München auf unsere Kosten mit Holzgas zu beleuchten, und das Gas bei gleicher Leuchtkraft noch billiger zu liefern, als man es aus der grossen

für die Stadt München bestehenden Steinkohlengasfabrik bezogen hätte. Die regelmässige Beleuchtung des Bahnhofes mit Holzgas begann am 18. März 1851 und besteht seitdem ununterbrochen zur Zufriedenheit der Bahnhofverwaltung und der Unternehmer.

Als die Versuche im Grossen noch mehr Kapitalien erheischten, schlossen sich uns Dreien noch die Herren Fabrikbesitzer Anton Riemerschmid in München und L. A. Riedinger in Augsburg an. Wenn das Holzgas gegenwärtig als ein gerundeter, brauchbarer Industriezweig vor den Augen der Welt steht, so hat man es nur dem Vertrauen, der Opferbereitwilligkeit und Einsicht meiner vier Freunde zu danken, denen ich anfangs nichts weiter zeigen konnte, als die Resultate eines kleinen unansehnlichen Apparates in meinem Laboratorium, wo ich höchstens 100 Grammen Holz auf einmal destilliren konnte. Ein so kleiner Maasstab genügte diesen einsichtsvollen Männern, um sich zu entschliessen, das Holzgas gegenüber dem Vorurtheil der gesammten wissenschaftlichen und industriellen Welt in's Leben einzuführen. Um die technische Entwicklung und Ausbildung der Sache hat Herr L. A. Riedinger das überwiegendste Verdienst, und ich betrachte es als ein besonders glückliches Ereigniss, dass sich die ganz ungewöhnliche technische und industrielle Begabung dieses Mannes auch dem Holzgase zugewendet hat.

Das Holzgas hat seit 6 Jahren in Deutschland und der Schweiz bereits eine nennenswerthe Verbreitung, namentlich durch die Thätigkeit des Hrn. Riedinger erhalten. Abgesehen von einzelnen Anstalten und Fabriken sind die Städte Bayreuth, Koburg, Würzburg, Darmstadt, Giessen und Zürich durch Hrn. Riedinger, die Stadt Basel durch Hrn. Dollfus, die Stadt Pforzheim durch Hrn. Benkieser und die Stadt Gotha durch Hrn. Blochmann in dieser Zeit mit Holzgas beleuchtet worden. In Folge der von Hrn. Riedinger erzielten günstigen Resultate sind neuerdings mit den Städten Regensburg, Ulm, Erlangen, St. Gallen und Kempten bereits feste Verträge

für Holzgasbeleuchtung abgeschlossen worden, welche theils in diesem, theils in den folgenden Jahren zur Ausführung kommen werden.

LXXIII.

Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Wässer.

Von

Eug. Peligot.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (N. 6.) p. 193.)

(Fortsetzung von Bd. LXIX, p. 321 dies. Journ.)

Die Wässer der Flüsse und Bäche enthalten Salze aufgelöst, welche sie dem Boden entziehen und Gase, welche sie aus der Luft entnehmen. Die Luft ist aber nicht die einzige Ursache des Vorhandenseins dieser Gase. Im ersten Theile dieser Arbeit habe ich gezeigt, dass sich der Stickstoff und Sauerstoff, welche in allen fliessenden Wässern gelöst sind, ganz in dem Verhältniss finden, wie es aus den Gesetzen von Dalton und Henry über die Absorption von Gasgemischen folgt, und es ist hiernach ihr Ursprung aus der Luft bewiesen. Nicht so ist dies bei Kohlensäure der Fall, sie findet sich in sehr grosser Menge in der Luft aufgelöst, welche man beim Sieden der Wässer erhält; ihre Gegenwart in reichlicher Menge ergiebt sich schon aus dem kohlensauren Kalk und der kohlensauren Magnesia, welche die Hauptmasse der Rückstände bilden, die diese Wässer hinterlassen. Durch zahlreiche, während mehrer Monate hindurch angestellte Versuche mittelst eines etwas abgeänderten Apparats fand ich, dass die Kohlensäure z. B. im Seinewasser ungefähr die Hälfte von den darin gelösten Gasen ausmacht. Ich erwähnte a. a. O., dass diese Resultate gut übereinstimmen mit den von Thenard und Colin für das Seinewasser, mit den von

H. Deville gleichfalls bei Seinewasser und mit den von Dupasquier bei Rhônewasser erhaltenen Resultaten; dass aber alle anderwärts erhaltenen Resultate abweichen, da nicht immer richtige Apparate verwendet wurden. Niemand hat sich aber noch damit beschäftigt, den Ursprung dieser Kohlensäure zu suchen.

Ich glaube denselben in der lösenden Wirkung suchen zu können, welche das Regenwasser auf die in der Ackererde eingeschlossene Luft ausübt. Die Erde enthält organische Körper, welche durch ihre langsame Verbrennung Kohlensäure bilden, die mit der eingeschlossenen Luft gemengt bleibt, so dass sie nach Versuchen von Boussingault und Lewy 250 Mal mehr Kohlensäure enthält, als die äussere Atmosphäre. Das niederfallende Wasser nimmt diese Kohlensäure auf und löst damit während seines Laufes kohlensauren Kalk auf.

Da möglicherweise das Regenwasser aber schon diese Quantität Kohlensäure enthalten könnte, ehe es in den Boden eindringt, so untersuchte ich dasselbe auf seinen Gehalt an Kohlensäure und gelangte zu Resultaten, wie ich sie vermuthet hatte.

Das im Mai vorigen Jahres in grossen Schalen, welche in einem Garten standen, aufgefangene Regenwasser lieferte beim Sieden in dem von mir beschriebenen etwas veränderten Apparate 23 C. C. Gas im Liter. 100 Vol. der im Regenwasser enthaltenen Luft enthalten 2,4 p. C. Kohlensäure, das übrige ist ein Gemisch aus 32 Sauerstoff und 68 Stickstoff.

Diese geringe Menge Kohlensäure ist genau der gleich, welche nach den Gesetzen von Dalton und Henry im Regenwasser enthalten sein muss, wenn man den Absorptionscoëfficienten und einen Gehalt der Luft von 0,0004 an Kohlensäure zu Grunde legt.

Und in der That hat Bunsen neuerlich durch Rechnung gefunden, dass 100 Theile der Luft, welche Regenwasser bei 10° aufnimmt, 2,46 Kohlensäure enthalten müssen.

Es findet sich also dieses Gas in viel grösserer Menge in den gewöhnlichen Wässern, als in dem Regenwasser.

Es war interessant, diese Resultate mit denen zu vergleichen, welche ein Wasser von ganz verschiedenen Eigenschaften geben würde, und dies veranlasste mich, das Wasser des artesischen Brunnens von Grenelle zu untersuchen.

Es ist allbekannt, dass Mulot diese lange und kostspielige Bohrarbeit im Monat Februar 1841 nach 7jähriger Arbeit so weit gebracht hatte, dass bei einer Tiefe von 548 Meter in Grünsand, unter Thonlagern, eine Wassermasse zum Springen gebracht wurde, welche nicht weniger als 800—1000 Cubikmeter in 24 Stunden liefert.

Die Zusammensetzung dieses 28° warmen Wassers ist 1841 von Payen (dies. Journ. XXIII, 318) und 1848 durch Boutron und Henri bestimmt worden. Es geht aus diesen Analysen hervor, dass das Wasser dieses artesischen Brunnens von guter Beschaffenheit ist und weniger Salze gelöst enthält, als irgend ein Wasser in Paris.

Beide Analysen geben mit Ausnahme der Verdampfungsrückstände so abweichende Resultate, dass man annehmen muss, es habe sich das Wasser des Brunnens von Grenelle in der Zeit von 1841—1848 verändert*). Da dieser

*) Nach den Analysen von Payen und Boutron und Henri enthalten 100 Theile des Verdampfungsrückstandes des Wassers:

	Payen.	Boutron u. Henri.
Kohlens. Kalk	50,0	14,9
„ Magnesia	10,4	4,4
„ Kali	16,5	5,6
Schwefels. Kali	8,8	23,7 (Schwefels. Kali u. Natron)
„ Natron	—	
Chlor-Kalium	8,0	42,3 (Chlor-Kalium u. Natrium)
„ Natrium	—	
Kieselsäure	4,3	7,4
Eigenthüml. gelbe Substanz	Spuren	—
Stickstoffhaltige organ. Substanz	1,7	Spuren
Thonerde und Eisenoxyd	—	1,4
	99,7	99,7

Ich habe, um diese Analysen vergleichbar zu machen, die Carbonate von Kalk, Magnesia und Kali als neutrale berechnet. Payen hat letzteres Salz als doppelt-kohlensaures aufgeführt, Boutron und Henri haben sie als Doppelsalze im Wasser vorhanden angenommen und so berechnet. Es ergiebt sich also nach Payen, dass ein Liter Wasser 0,1359 Grm., nach Boutron und Henri 0,1347 Verdampfungsrückstand hinterlässt.

Brunnen andererseits verschiedene kürzere oder längere Störungen erlitten hat, so war es auch in dieser Beziehung von Interesse, das Wasser, das nun seit 15 Jahren hervorquillt, einer abermaligen Untersuchung zu unterwerfen.

Ich beschäftigte mich zunächst mit der Bestimmung der Gase in diesem Wasser.

Bekanntlich erhebt sich das Wasser etwa 38 Meter über den Boden des Schlachthauses, ergiesst sich in dieser Höhe in ein kupfernes Bassin, in welches es gleichzeitig durch eine Centralröhre von 22 Centimeter Durchmesser und den Zwischenraum zwischen dieser Röhre und den Wänden des Bohrloehes gelangt. Der Wasserabfluss, welchen das Bassin aufnimmt, liegt etwa 44 Meter höher, als der Seinespiegel. Durch ein langes senkrechtes Rohr wird das Wasser von hier aus in die Reservoirs geleitet.

Das Wasser, welches ich analysiren wollte, hatte ich anfangs an dem für das Schlachthaus angebrachten Hahn der Hauptröhre, d. h. fast am Boden gesammelt. Dieser Hahn ist an dem Rohre angebracht, durch welches das Wasser vom obern Reservoir herabfällt. Dieses Wasser hat, in einem Glasgefässe aufgefangen, anfangs ein milchichtes Ansehen, welches schnell verschwindet in Folge der raschen Entwicklung der Kohlensäure. Wenn man an den Hahn ein Rohr anbringt, um die Gase zu sammeln, so erhält man in kurzer Zeit eine zur Analyse genügende Menge davon. Es ist ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff, das 5—6 p. C. weniger Sauerstoff enthält, als die atmosphärische Luft.

Da ich bemerkte, dass sich diese Luft so rasch in Wasser löst, dass man, um sie zu sammeln, die Röhre bis an das Gewölbe der mit Wasser gefüllten Flasche führen muss, so vermuthete ich, dass diese Luft dem Wasser in dem Augenblicke, wo es aus dem obern Reservoir kommt, nicht angehört. Bei Untersuchung dieses Reservoirs fand ich in der That, dass die erhaltene Luft atmosphärische Luft sei, welche vom Abflussrohr nur verschluckt wird.

Der Verlust an Sauerstoff, welchen diese Luft während ihres Herabfallens erlitten hat, erklärt sich genügend daraus, dass das Wasser einen Theil davon löst.

Ich musste deshalb das Wasser an der Quelle selbst schöpfen und leere Flaschen in die Centralröhre, welche es zu Tage fördert, einsenken.

Dieses Wasser gab beim Sieden im Liter 21 C. C. Gas, das 22 p. C. Kohlensäure enthielt. Nach Absorption der letztern durch Kali enthielt das Gasgemenge:

Stickstoff	82,6
Sauerstoff	7,4
	100,0

Da diese Menge des Sauerstoffs so sehr von der abweicht, welche man in den gewöhnlichen Wässern findet, so glaubte ich, es sei dieses Gas nur zufällig vorhanden und rühre wahrscheinlich von einer theilweisen Lösung der Luft her, welche die in das Wasser eingetauchten Flaschen enthielten. Ich schöpfte daher aus der Hauptröhre eine neue Portion Wasser und wandte dazu mit Kohlensäure gefüllte Flaschen an. Ausserdem brauchte ich die Vorsicht, das Wasser mittelst eines Hebers in das Gefäss umzufüllen, in welchem ich es kochen wollte und hatte auch letzteres mit Kohlensäure gefüllt. Da ich in diesem Versuche nicht Rücksicht zu nehmen brauchte auf den Kohlensäuregehalt des Wassers, so benutzte ich den gewöhnlichen Apparat zur Bestimmung der Luft im Wasser und sammelte das Gas in einer mit Kalilauge gefüllten Maassröhre. Das erhaltene Gas, das bei 10^0 14 C. C. im Liter ausmachte, war reiner Stickstoff. Pyrogallussäure und Phosphor zeigten nicht die geringste Spur von Sauerstoff darin an.

Diese auffallende Thatsache zeigt einen grossen Unterschied zwischen dem Wasser von Grenelle und andern süssen Wässern an, welche alle in Folge ihrer Berührung mit der Luft beträchtliche Quantitäten Sauerstoff enthalten. Es gleicht das Wasser von Grenelle demnach mehr einem Mineralwasser, als einem süssen Wasser.

Die Untersuchung der beim Verdampfen des Wassers von Grenelle zurückbleibenden Salze zeigt, abgesehen von dem geringen Gewichte dieser Substanzen, dass diese Vergleichung nicht so gezwungen ist, als sie im ersten Augenblick erscheint. Man würde fast in Verlegenheit sein,

unter welche Classe von Mineralwässern man das Wasser von Grenelle stellen sollte, da es im Augenblick seines Hervortretens zugleich kieselhaltig, eisenhaltig, alkalisch und schwefelhaltig ist. Ueberdem hat das Wasser 28° Wärme.

Nach meinen Analysen besteht der Verdampfungsrückstand aus:

Kohlensaurem Kalk	40,8
Kohlensaurer Magnesia	11,5
Kohlensaurem Kali	14,4
Kohlensaurem Eisenoxydul	2,2
Schwefelsaurem Natron	11,3
Unterschwfligsaurem Natron	6,4
Chlornatrium	6,4
Kieselsäure	7,0
	100,0

Ein Liter Wasser gab mir 0,142 Grm. getrockneten Rückstand.

Diese Zahlen sind direct bestimmt und die Bestimmung mehrmals für jedes Element wiederholt worden, mit Ausnahme des Natrons. Die Kohlensäure wurde aus dem Gewichtsverluste bestimmt, den der Verdampfungsrückstand in einem kleinen gewogenen Apparat mit Chlorwasserstoffsäure erlitt; das Kali aber als Kaliumplatinchlorid bestimmt, welches, nach der von mir beschriebenen Methode, von den dasselbe begleitenden Salzen mittelst einer gesättigten Lösung desselben Doppelchlorürs getrennt wurde.

Diese Resultate stimmen in Hinsicht auf die Hauptbestandtheile soweit überein mit den von Payen vor 16 Jahren erhaltenen Zahlenwerthen, dass man annehmen kann, das Wasser habe heute noch dieselbe Zusammensetzung, welche es 1841 zeigte. Wie Payen, Boutron und Henri fand auch ich, dass der Verdampfungsrückstand eine sehr deutliche alkalische Reaction hat, in Folge seines Gehalts an kohlensaurem Kali. Schon das Wasser selbst bläut, nach dem Eindampfen auf zwei Drittel seines Volumens, geröthetes Lakmuspapier; in seinem natürlichen Zustande grünt es den Veilchensyrup; aber das Wasser der Seine zeigt in Folge seines Gehalts an aufgelöstem kohlensauren Kalk dieselben Erscheinungen.

Der Gehalt an Kieselsäure im Wasser von Grenelle, auf welchen zuerst Payen aufmerksam gemacht hatte, hat sich, wie es scheint, seitdem vergrössert. Nach sehr vielen Versuchen fand ich die Menge derselben unveränderlich zu 7 p. C.

Obwohl es schwierig ist, die Gegenwart von Eisen in einem Wasser nachzuweisen, das einige Augenblicke an der Luft gestanden hatte, so ist doch nicht zu bezweifeln, dass dieses Wasser ein eisenhaltiges ist. Es giebt dies Veranlassung zu einer Industrie, indem der Aufseher des Brunnens Gläser in die Quelle taucht, welche am andern Tage mit einem gelben ocherartigen Ueberzuge bedeckt sind und auf diese Weise gefärbte Gläser zum Kauf ausbietet. Die Gefässe, welche nur einige Stunden im Wasser verweilen, erhalten einen irisirenden, sehr dünnen und fest haftenden eisenhaltigen Ueberzug, der nach 8 bis 10tägigem Eintauchen so dick wird, dass er das Glas undurchsichtig macht.

Das Wasser-Bassin ist mit einer ziemlich grossen Quantität gelatinösem Eisenoxydhydrat bedeckt, das gemischt ist mit Kieselsäure, Conferven und sandigen Körpern. Ich habe in diesem Absatze Mangan gefunden, zur sichern Nachweisung des Arsens reichte mir das Material nicht aus; sollte jedoch Arsen im Wasser vorkommen, so kann es nur in äusserst geringer Menge vorhanden sein.

Endlich überziehen sich die mit Luft gefüllten Flaschen, mit welchen man aus der Quelle das Wasser schöpft, sehr bald mit einem schwachen gelben Ueberzug, und schon eine geringe Menge Luft ist genügend, um diese Erscheinung hervorzubringen, die ohne Zweifel auf der Umwandlung des kohlensauren Eisenoxyduls in Eisenoxyd beruht.

Ich sagte, das Wasser von Grenelle sei schwefelhaltig. Oeffnet man den Hahn, so erkennt man leicht durch den Geruch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff, jedoch ist die Menge desselben zu gering, um sie genau bestimmen zu können; dagegen habe ich das Vorhandensein von unterschwefligsaurem Natron nachgewiesen, das bekanntlich

ein Oxydationsprodukt des Schwefelnatriums ist, welches die natürlichen Schwefelwässer enthalten.

Die Gegenwart des unterschwefligsauren Natrons habe ich auf folgende Art nachgewiesen. In mehreren Proben des unveränderten und auf die Hälfte eingedampften Wassers wurde mittelst salpetersaurem Baryt der Gehalt an Schwefelsäure bestimmt. Ein Liter Wasser gab 25—27 Milligrm. schwefelsauren Baryt. Anderseits wurde in dem geglühten und mit Salzsäure (zur Entfernung der Kieselsäure) behandelten Rückstande die Schwefelsäure bestimmt und im Liter Wasser 45 Milligrm. schwefelsaurer Baryt gefunden. Ein anderer Versuch, mit einem unter Zusatz von Salpetersäure verdampften Wasser (um allen Schwefel zu oxydiren) ergab 55 Milligrm. dieses Salzes. Der Rückstand dieser Verdampfung enthielt also fast doppelt so viel Schwefelsäure, als im Wasser präexistirt. Es scheint mir nun sehr wahrscheinlich, dass der Schwefel dieses Schwefelsäureüberschusses sich im Wasser in Form von unterschwefligsaurem Alkali findet.

Fasst man die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so findet man, dass das Wasser des artesischen Brunnens von Grenelle hinsichtlich seines Verbrauchs im Haus und in der Küche ein Wasser von guter Qualität ist, in Folge seines geringen Gehalts an Salzen, dass es aber wegen der Natur dieser Salze und der Gase, welche es gelöst enthält, von geologischem Standpunkte aus betrachtet Eigenschaften eines Mineralwassers zeigt.

Nach der Ansicht Walferdin's stammt das Wasser der Quelle von dem Regenwasser, welches in der Umgegend von Troyes, 125′ über dem Meeresspiegel, in den Grünsand eindringt, diesen durchdringt und durch das Bohrloch von Grenelle wieder hervordringt. Ist dieses der Fall, so wäre es interessant, der Mineralisation dieses Wassers zu folgen, das, obwohl es in einem Terrain entspringt, das unter der Kreideformation liegt, dennoch Analogie zeigt mit Mineralwässern, welche aus ältern Formationen entspringen.

Da das Regenwasser nur sehr wenig Kohlensäure enthält, so ist es wahrscheinlich, dass das Wasser von

Grenelle dieselbe beim Eindringen in den Boden aus der Luft aufnimmt, welche in der Ackererde enthalten ist. Es ist auch möglich, dass es Erdschichten durchdringt, welche mit diesem Gase geschwängert sind, unter dessen Einfluss es kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia löst. Wahrscheinlich bedingt die Gegenwart von Kohlensäure auch das Vorhandensein von Kieselsäure, welche durch Zersetzung feldspathartiger Gesteine, auf welche das mit Kohlensäure gesättigte Wasser trifft, frei wird, und wodurch zugleich kohlensaures Kali entsteht, das die alkalische Reaction des Wassers bedingt. Was den Stickstoff betrifft, den das Wasser enthält, so kann derselbe aus der atmosphärischen Luft herrühren, welche das Regenwasser gelöst enthielt, während der Sauerstoff dieser Luft zur Zersetzung schwefelkieshaltiger Substanzen oder zur Oxydation der in Wasser enthaltenen Schwefelalkalien diente, welche sich zu einem gewissen Zeitpunkte in dem Wasser befinden mussten.

In Hinsicht auf das Graben artesischer Brunnen sei es mir nach dieser Arbeit erlaubt, zu bemerken, dass es nicht immer wünschenswerth erscheint, das Wasser aus sehr grosser Tiefe zu erhalten, denn weit entfernt, darin eine Bürgschaft für seine Reinheit zu finden, kann es kommen, dass die Mineralisation weiter fortgeschritten ist, wenn es aus grösserer Tiefe entspringt, indem die lösende und die zersetzende Kraft des Wassers und der Kieselsäure nach Maassgabe der Temperatur des Bodens und der wasserführenden Schicht sich rasch vermehrt.

In Bezug auf diese Mittheilung bemerkt Coste (*Compt. rend. t. XLIV.* p. 201) folgendes:

Das Wasser artesischer Brunnen kann trotz der Tiefe seiner Quellen und seiner hohen Temperatur am Ausflussorte durch ein sehr einfaches Mittal zum häuslichen Gebrauch geeignet gemacht werden. Es besteht dies darin, das Wasser mit Luft zu sättigen; ein Mittel, dessen Wirksamkeit durch das Athmen der Fische gemessen werden kann. Der Verf. hat über die Wirksamkeit dieses Mittels folgende Versuche angestellt. In einem Wasserbehälter, auf dessen Grunde sich das Wasser fortwährend

durch eine kleine Quelle erneuerte, konnten Forellen nicht nur nicht leben, sondern erstickten darin. Es konnten diesem Wasser sofort die erforderlichen Eigenschaften ertheilt werden, indem man eine gewisse Menge davon etwa zwei Meter hoch hob und in Form eines kleinen Wasserfalls in dasselbe Becken zurückfliessen liess. Die Forellen erlangten nun ihre natürliche Lebendigkeit wieder und behielten sie so lange, als dieser Wasserfall in Gang war. Es ist dies eine Nachahmung des von Noël, Fischer in den Vogesen, vorgeschlagenen Kunstgriffs, den Transport von Fischen auf grosse Entfernungen zu bewerkstelligen.

Es wird also genügen, um dem Wasser artesischer Brunnen die mangelnden Eigenschaften zu ertheilen oder die schädlichen zu nehmen, an der Mündung ihres Ausflusses Apparate zum Imprägniren mit Luft anzubringen, welche diese Wässer selbst in Bewegung setzen, oder sie stufenweise bis zum Orte ihrer Bestimmung herabfallen zu lassen. Sie würden dann vollständig gereinigt dahin gelangen oder würden wenigstens die aufgelösten Mineral substanzen nicht mehr enthalten.

LXXIV.
Ueber die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Natron.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. der Berl. Akademie.)

Die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Natron sind besonders deshalb von weit grösserem Interesse, als die mit dem Kali und mit andern Basen, weil man das tantalsaure Natron im neutralen Zustande krystallisirt und daher rein erhalten kann. Durch die Zusammensetzung desselben erhält man die besten Aufschlüsse über die

wahre atomistische Zusammensetzung der Tantalsäure und der tantalsauren Salze; man kann ferner durch die Zersetzung des tantalsauren Natrons durch andere neutrale Salze die Verbindungen der Tantalsäure mit andern Basen im neutralen Zustande am reinsten erhalten.

Das Verhalten der Tantalsäure zum Natron ist ein sehr verschiedenes von dem gegen Kali. Während das tantalsaure Kali in Lösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali in allen Verhältnissen löslich ist, ist das tantalsaure Natron in Lösungen von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron, wenn diese nicht zu verdünnt sind, ganz unlöslich. Durch diese Eigenschaft kann das neutrale tantalsaure Natron von einem Zustand der Reinheit erhalten werden, in welchem das neutrale tantalsaure Kali nicht dargestellt werden kann.

Wenn man geglühte Tantalsäure oder auch Tantalsäurehydrat in schmelzendes Natronhydrat bringt, so findet eine sehr lebhafte Feuererscheinung statt; aber nur, wenn vorher das Natronhydrat bis zur Rothgluth erhitzt worden war. Die geschmolzene Masse ist auch selbst während des Schmelzens keine klare Flüssigkeit, wie die Lösung der Tantalsäure im schmelzenden Kalihydrat, weil das gebildete tantalsaure Natron auch auf trocknem Wege in Natronhydrat unlöslich ist.

Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst sich das überschüssige Natronhydrat auf, und es bleibt neutrales tantalsaures Natron ungelöst, das sich erst aufzulösen anfängt, wenn die Lösung des freien Alkalis abgegossen und durch reines Wasser ersetzt worden ist. Um das neutrale Salz rein zu erhalten, muss man, nachdem man die geschmolzene Masse mit Wasser übergossen hat, die klare Lösung des freien Alkalis mit einem Heber abziehen und das Ungelöste mit heissem Wasser behandeln, worin es vollständig auflöslich ist. Die filtrirte Lösung darf nur wenig eingedampft werden. Beim Erkalten krystallisirt das neutrale Salz, obgleich nie in grossen Krystallen. Damit das Salz vollkommen rein und krystallisirt sich ausscheide, muss ein, wiewohl sehr kleiner, Ueberschuss von Alkali zugegen sein.

Das Salz ist sehr schwer löslich; die Lösung bläut geröthetes Lakmuspapier. Sie wird durchs Kochen weniger zersetzt, als die des tantalsauren Kalis. Die Zusammensetzung des Salzes ist $\dot{N}a + 2\ddot{T}a$; es enthält aber auch Krystallwasser, dessen Menge durch directe Versuche zu bestimmen schwer ist. Wenn man das krystallisirte Salz auch nur bis zu 100° C. und noch unter dieser Temperatur erhitzt, so fängt es an, sich in ein unlösliches saures tantalsaures Natron und in Natronhydrat zu verwandeln, welches letztere Kohlensäure aufnimmt, wenn ihm diese während des Erhitzens dargeboten wird. Glüht man das getrocknete Salz erst für sich, und dann zu wiederholten Malen unter Zusetzen von kleinen Mengen von kohlensaurem Ammoniak, so nimmt, wie dies in der Abhandlung durch viele Versuche nachgewiesen wird, das Gewicht bald ab und bald zu, je nach der Temperatur, die beim Glühen angewandt wird, weil bei sehr starker Temperatur durch das saure tantalsaure Natron Kohlensäure aus dem erzeugten kohlensauren Natron ausgetrieben wird. Diese Zersetzung der krystallisirten neutralen Salze ist interessant. Sie ist aber keine isolirte Thatsache, denn die Verbindungen ähnlicher metallischer Säuren mit Alkalien, wie z. B. die antimonsauren Salze zeigen ein ähnliches Verhalten. Dieses Zerfallen erklärt der Verf. gemäss den Ansichten über die Natur des Wassers, die er in einer langen Reihe von Abhandlungen veröffentlicht hat, auf die Weise, dass das Wasser des Salzes schon bei mässiger Wärme als Säure sich mit einem Theile des Alkalis verbindet, wodurch ein saures tantalsaures Alkali entsteht.

Der Wassergehalt des neutralen Salzes beträgt zwischen 8 und 7 Atome; genau den gefundenen Resultaten gemäss beträgt der Wassergehalt $7\frac{1}{2}$ At. Der Verf. entscheidet sich für 7 At. Krystallwasser im Salze.

Wird das tantalsaure Salz auf die Weise bereitet, dass man die durch Schmelzen von Tantalsäure mit Natronhydrat erhaltene Masse mit Wasser behandelt, die Lösung des Natronhydrats vom Ungelösten entfernt, dasselbe in Wasser auflöst, aus der Lösung das tantalsaure Natron

durch die Lösung des Natronhydrats fällt, und dasselbe entweder mit Alkohol oder auch mit Wasser abwäscht, so erhält man immer ein Salz, das eine geringe Menge von überschüssigem Natron und etwas weniger Krystallwasser enthält.

Wird die Lösung des neutralen Salzes bei gelinder Wärme abgedampft, so erhält man endlich eine kleisterähnliche Masse, die mit kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet sich nicht wieder in Wasser löst. Wird diese Verbindung geglüht, auch mit einem Zusatze von kohlensaurem Ammoniak, so kann aus dem geglühten Salze durch Wasser keine Spur von kohlensaurem Natron ausgezogen werden. Die Verbindung ist ein saures tantalsaures Natron von der Zusammensetzung $\dot{N}a + 3\ddot{T}a$, und enthält bei 100° getrocknet etwas mehr als 2 At. Wasser. Wird dieses Salz nach dem Glühen mit Salmiak erhitzt, und dann mit Wasser behandelt, so erhält man ein sehr saures tantalsaures Natron von der Zusammensetzung:

$$\dot{N}a + 9\ddot{T}a.$$

Versetzt man die Lösung des tantalsauren Natrons mit ungefähr einem gleichen Volumen von Spiritus, so wird derselben etwas Natron entzogen und eine Verbindung von der Zusammensetzung $2\dot{N}a + 5\ddot{T}a$ erhalten. Wird dieselbe durch sehr viel kaltes Wasser zersetzt und sehr lange mit demselben in Berührung gelassen, so scheidet sich endlich ein unlöslicher Rückstand ab, der, was bemerkenswerth ist, aus reiner Tantalsäure besteht. Das Gelöste mit mehr Wasser behandelt, lässt die ganze Menge der gelösten Tantalsäure als $2\dot{N}a + 5\ddot{T}a$ fallen, und es bleibt endlich bloss Natron in der Flüssigkeit.

Auf eine ähnliche Weise wie Wasser wirken andere schwache Säuren auf die Lösung des neutralen tantalsauren Natrons. Da aber wohl fast jede Säure stärker ist, als das Wasser, wenn dieses als Säure auftritt, so geht die Zersetzung des tantalsauren Salzes durch sie weiter, als durch Wasser, und wendet man eine Säure von einer einigermassen starken Beschaffenheit an, so ist die Zersetzung eine vollständige.

Wird durch die Lösung des neutralen tantalsauren Natrons *Kohlensäuregas* geleitet, so wird die Verbindung $\dot{N}a + 9\ddot{T}a$ gefällt. Führt man einen Strom von *Schwefelwasserstoffgas* durch dieselbe, so wird die Verbindung $\dot{N}a + 12\ddot{T}a$ niedergeschlagen. Durch Wasser wird also dem neutralen Salze $^1/_3$, durch Kohlensäure $^7/_9$ und durch Schwefelwasserstoff $^5/_6$ des Natrons entzogen. Wendet man eine noch etwas stärkere Säure an, wie z. B. schweflichte Säure, so wird aus der Lösung des neutralen tantalsauren Natrons reines Tantalsäurehydrat ausgeschieden. Gehört aber die angewandte Säure zu den sehr starken, so wird nicht nur der Tantalsäure der ganze Natrongehalt entzogen, sondern sie wird selbst Base gegen die angewandte starke Säure. Eine solche Rolle spielt z. B. die Schwefelsäure, welche die Tantalsäure aus der Lösung ihrer alkalischen Salze als schwefelsaure Tantalsäure fällt. Andere Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, entziehen wohl den tantalsauren Salzen die ganze Menge der Base und verbinden sich als Säuren mit der Tantalsäure, bilden aber mit ihr lösliche Verbindungen. Auch die Schwefelsäure kann mit der Tantalsäure ähnliche lösliche Verbindungen geben, welche aber durchs Erhitzen der Lösung gefällt werden.

Das Verhalten des *kohlensauren Natrons* gegen Tantalsäure ist ein anderes, als das des Natronhydrats. Aus der durchs Zusammenschmelzen erhaltenen Masse löst Wasser das überschüssige kohlensaure Natron auf, in welchem das tantalsaure Natron ganz unlöslich ist. Der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, hinterlässt eine Verbindung ungelöst, deren Zusammensetzung durch $2\dot{N}a + 5\ddot{T}a$ ausgedrückt werden kann, während aus dem Waschwasser durchs Abdampfen bei gelinder Wärme an den Wänden der Schale sich Krusten absetzen, welche merkwürdiger Weise dieselbe Zusammensetzung zeigen. Durch sehr langes und anhaltendes Auswaschen kann man indessen dem sauren tantalsauren Natron immer mehr Natron entziehen, und man erhält endlich die Verbindung $\dot{N}a + 5\ddot{T}a$ oder vielmehr $2\dot{N}a + 9\ddot{T}a$.

Schmilzt man gewogene Mengen von kohlensaurem Natron und von Tantalsäure zusammen, und bestimmt die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure durch den Gewichtsverlust, so erhält man verschiedene Resultate, je nachdem man eine schwächere oder stärkere Hitze, kürzere oder längere Zeit hat einwirken lassen. Der Verf. hat den Hitzgrad bei diesen Versuchen mannigfaltig abgeändert und die Resultate seiner Versuche in seiner Abhandlung ausführlich beschrieben. Geschehen die Schmelzungen vermittelst eines Kohlenfeuers, so erzeugt sich die Verbindung $\dot{\overline{Na}} + \ddot{Ta}$. Schmilzt man länger, so dass eine vollständige Auflösung erfolgt, so bildet sich die Verbindung $3\dot{\overline{N}} + 2\ddot{Ta}$, welche aber durch noch längeres Schmelzen noch basischer, und von der Zusammensetzung $15\dot{\overline{Na}} + 8\ddot{Ta}$ wird, welche bei Fortsetzung des Schmelzens unstreitig in $2\dot{\overline{Na}} + \ddot{Ta}$ übergegangen wäre.

LXXV.
Ueber das Verhalten des Eisenoxyduls zum Silberoxyd.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so wird das Silber metallisch ausgeschieden. Anders ist aber der Erfolg, wenn das aus dem Eisenoxydul sich bildende Eisenoxyd sich nicht mit Schwefelsäure und Salpetersäure verbinden kann.

Fügt man nämlich zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul feuchtes Silberoxyd in hinlänglicher Menge, so wird dasselbe tief schwarz, verwandelt sich

aber dennoch nach einiger Zeit in metallisches Silber und wird nur dann von grösserer Beständigkeit, wenn die Menge des Silberoxyds sehr vorwaltend ist. Dann ist in der filtrirten Flüssigkeit kein Eisen mehr enthalten, wohl aber schwefelsaures Silberoxyd.

Am leichtesten und von der grössten Beständigkeit erhält man die schwarze Verbindung, wenn man zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so viel Ammoniak hinzufügt, dass die geringe Menge des ausgeschiedenen Silberoxyds wieder aufgelöst worden ist und ein Uebermaass von dieser Flüssigkeit in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul tröpfelt. Es bildet sich dann sogleich ein tief schwarzer Niederschlag von einer merkwürdig stark färbenden Kraft, so dass die kleinsten Mengen von Eisenoxydul, so wie andererseits die von Silberoxyd auf diese Weise aufgefunden werden können. In ersterer Hinsicht ist die etwas ammoniakalisch gemachte Silberoxydlösung ein eben so empfindliches Reagens, wie die Lösungen von Kaliumeisencyanid und von Schwefelammonium. Der Verf. führt in seiner Abhandlung alle die Vorsichtsmaassregeln an, durch welche dieses Reagens in geeigneten Fällen einen grossen Werth erhalten kann.

Der schwarze Niederschlag ist sehr beständig und verändert sich an der Luft nicht. In dunkler Rothgluth verliert er nur Wasser, verändert sich aber sonst nicht in der Zusammensetzung; bei stärkerer Rothgluth verwandelt er sich in metallisches Silber und in Eisenoxyd. Durchs Reiben in einem kleinen Agatmörser nimmt er Metallglanz an. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wird er in Chlorsilber, metallisches Silber und in Eisenchlorür-Chlorid verwandelt; doch ist die Menge des ausgeschiedenen metallischen Silbers nicht sehr bedeutend. Bedeutender ist sie, wenn die Verbindung mit verdünnter Essigsäure behandelt wird. Durch Salpetersäure scheidet sich zuerst Eisenoxyd aus, indem sich Silber unter Gasentwicklung auflöst; durchs Erhitzen erfolgt eine vollständige Lösung. Mit Goldchlorid behandelt wird daraus unter Abscheidung von metallischem Golde Chlorsilber gebildet.

Die Verbindung ist bei den verschiedenen Bereitungen von derselben Zusammensetzung. Sie besteht aus einem Atom Silberoxydul, zwei Atomen Eisenoxydul und einem Atom Eisenoxyd, das gegen jene zwei Basen die Rolle der Säure übernommen hat.

Man kann indessen eine Verbindung von einem Atom Silberoxydul und einem Atom Eisenoxyd ohne Eisenoxydul erhalten, wenn man Silberoxyd in Ammoniak auflöst und zu dieser Lösung eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzufügt, so dass aber noch die Silberoxydlösung in einem grossen Ueberschusse vorhanden ist.

Wenn Eisenoxydul und Silberoxyd mit schwachen Säuren verbunden sind, so bilden die Lösungen dieser neutralen Verbindungen den schwarzen Silberoxydulniederschlag, ohne dass Ammoniak oder eine andere Base hinzugefügt wird. Wendet man essigsaures Eisenoxydul und essigsaures Silberoxyd an, so erzeugt sich sogleich die schwarze Verbindung, die aber durch den Einfluss der freien Säuren nach einiger Zeit von selbst weiss wird und sich in metallisches Silber verwandelt. Eine weit grössere Menge der Silberoxydulverbindung entsteht aber noch, wenn die freien Säuren durch eine geringe Menge einer Base gesättigt werden.

LXXVI.
Ueber die Fällung verschiedener Basen durch Silberoxyd.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. der Berl. Akademie.)

Kobaltoxyd. Das Silberoxyd verhält sich gegen Kobaltoxyd auf eine ähnliche Weise, wie gegen Manganoxydul und gegen Eisenoxydul, nur ist die Einwirkung eine weit

langsamere. Wird feuchtes Silberoxyd mit einem Ueberschusse einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd digerirt, so wird es nach und nach ganz dunkelschwarz, und in eine Verbindung aus einem Atom Kobaltsuperoxyd und aus einem Atom Silberoxydul bestehend verwandelt. Hartnäckig indessen enthält sie, sie mag bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur bereitet, mit kaltem oder mit heissem Wasser ausgewaschen worden sein, eine gewisse Menge von unlöslichem basisch-schwefelsaurem Kobaltoxyd.

Durch kohlensaures Silberoxyd wird die Verbindung nicht erzeugt.

Wendet man einen Ueberschuss von Silberoxyd an, so wird aus der Lösung das Kobaltoxyd vollkommen gefällt.

Wird die schwarze Verbindung im feuchten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so zeigt sich kein Chlorgeruch, der aber deutlich, obgleich nicht stark sich entwickelt, wenn sie nach dem Trocknen mit jener Säure behandelt wird. Mit verdünnter Salpetersäure behandelt bleibt anfangs ein Pulver von ähnlicher Farbe, wie die ist, welche die Verbindung zeigt, ungelöst zurück, während die Säure die Farbe einer Kobaltoxydlösung annimmt.

Die Verbindung von Kobaltsuperoxyd mit Silberoxydul ist immer von derselben Zusammensetzung, wenn sie auch auf verschiedene Weise bereitet worden ist. Man erhält sie am leichtesten, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Kobaltoxyd und von salpetersaurem Silberoxyd vermischt und dann ein wenig Ammoniak hinzufügt. Es bildet sich zuerst ein blaugrünlicher Niederschlag, wie in einer Kobaltoxydlösung durch wenig Ammoniak; derselbe wird aber mit der Zeit ganz schwarz und in Kobaltsuperoxyd-Silberoxydul verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt jedoch weit langsamer, als unter ähnlichen Verhältnissen bei den Lösungen des Eisenoxyduls und des Manganoxyduls. Die Neigung des Kobaltoxyds, sich auf Kosten des Silberoxyds in ein höheres Oxyd zu verwandeln, ist eine weit geringere, als die des Eisenoxyduls und selbst als die des Manganoxyduls.

Nickeloxyd. Die Lösung des schwefelsauren Nickeloxyds mit Silberoxyd behandelt, behält ihre Farbe, obgleich viel Silberoxyd aufgelöst und Nickeloxyd gefällt wird. Das Nickeloxyd ist also nur zum Theil durch Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur fällbar. Durchs Kochen wird die Lösung entfärbt, aber es scheint nicht möglich zu sein, das Nickeloxyd ganz vollständig durch Silberoxyd niederzuschlagen.

Cadmiumoxyd. Obgleich dasselbe zu den schwächeren Basen gehört, so wird es aus der Lösung des schwefelsauren Salzes bei gewöhnlicher Temperatur nur theilweise, und nur durchs Kochen vollständig durch Silberoxyd gefällt.

Zinkoxyd. Es wird aus der Lösung des schwefelsauren Salzes schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig durch Silberoxyd gefällt. Durch kohlensaures Silberoxyd wird das Zinkoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr unvollständig, durch längeres Kochen aber ziemlich vollständig niedergeschlagen.

Zwischen Zinkoxyd und Silberoxyd findet eine Verwandtschaft statt, aber es hält schwer, Verbindungen beider Oxyde nach bestimmten einfachen Verhältnissen zu erhalten. Fügt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd so viel Kalihydrat, dass eine vollständige Lösung des Zinkoxyds erfolgt, und fügt dann salpetersaures Silberoxyd hinzu, so dass in der vom entstandenen Niederschlage getrennten Flüssigkeit noch Zinkoxyd und Kalihydrat enthalten ist, so fällt eine Verbindung von minder brauner Farbe, als sie reines Silberoxyd zeigt. Sie ist aber verschieden zusammengesetzt, je nachdem die Lösungen mehr oder minder verdünnt sind.

Bleioxyd. Chlorblei wird aus seiner Lösung sowohl durch Silberoxyd, als auch durch kohlensaures Silberoxyd vollständig gefällt, aber die Lösungen des salpetersauren und des essigsauren Bleioxyds werden durch Silberoxyd nur theilweise, dagegen durch kohlensaures Silberoxyd vollständig gefällt.

Zwischen Bleioxyd und Silberoxyd findet eine ähnliche Verwandtschaft statt, wie zwischen Zinkoxyd und Silber-

oxyd. Man kann die Verbindung, die schon vor längerer Zeit durch Wöhler dargestellt worden ist, auch auf ähnliche Weise erhalten. Sie ist gelb, wird aber leicht schwärzlich, und ist auch verschieden zusammengesetzt, obgleich immer von gelber Farbe, je nachdem in den Lösungen beider Oxyde das eine oder das andere vorwaltet, und eine grössere oder geringere Verdünnung stattfindet.

Kupferoxyd. Das Kupferchlorid wird durch Silberoxyd gänzlich gefällt; aus den Lösungen des schwefelsauren und des salpetersauren Kupferoxyds wird das Kupferoxyd vollständig durch Silberoxyd niedergeschlagen.

Dieses Verhalten kann zur Darstellung eines reinen salpetersauren Silberoxyds aus einem kupferhaltigen Silber mit vielem Vortheile benutzt werden. Der Verf. beschreibt in der Abhandlung ausführlicher das Verfahren, das hierbei anzuwenden ist. Diese Methode der Abscheidung des Kupfers vom Silber empfiehlt sich vorzugsweise vor den meisten der bekannten durch ihre Einfachheit.

Dass die mehr oder minder basische Eigenschaft der verschiedenen Oxyde sowohl von der elektrochemischen Natur ihrer Metalle, als auch von der Zahl der Sauerstoffatome abhängig ist, hat der Verf. bei mannigfaltigen Gelegenheiten zu beweisen gesucht; es wird dies aber besonders durch das Verhalten des Kupfers zum Silber, und durch das des Kupferoxyds zum Silberoxyd bestätigt. Das Kupfer ist elektropositiver, als das Silber und fällt letzteres aus seinen Lösungen. Hätten Kupferoxyd und Silberoxyd eine gleiche atomistische Zusammensetzung, so müssten dem Kupferoxyd stärkere basische Eigenschaften, als dem Silberoxyd zukommen. Da dies aber nicht der Fall ist, so folgt daraus, dass beide Oxyde nicht gleich zusammengesetzt sein können.

Kupferoxydul. Durch dasselbe wird aus den Lösungen des schwefelsauren und des salpetersauren Silberoxyds eine graue Masse gefällt, die aus metallischem Silber und unlöslichem basisch-schwefelsaurem und basisch-salpetersaurem Kupferoxyd besteht, während schwefelsaures und salpetersaures Kupferoxyd sich auflöst. Das Kupferoxydul

verhält sich also gegen die Silberoxydlösungen eben so, wie sich eine mechanische Mengung von gleichen Atomgewichten von metallischem Kupfer und von Kupferoxyd gegen dieselben verhalten haben würde.

Quecksilberoxyd. Quecksilberchlorid wird durch Silberoxyd und durch kohlensaures Silberoxyd gänzlich gefällt. Das salpetersaure Quecksilberoxyd giebt mit wenig Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag eines Doppelsalzes von salpetersaurem Silberoxyd und von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Durch einen Ueberschuss von Silberoxyd wird das Quecksilberoxyd gänzlich gefällt. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Silberoxyd behandelt, so wird durch das erste Zusetzen desselben basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd von gelber Farbe ausgeschieden, durch eine grössere Menge wird alles Quecksilberoxyd gefällt, aber die Fällung enthält Schwefelsäure als basisches Salz, das erst nach langer Einwirkung und durch fleissiges Umrühren vollständig durch das Silberoxyd zersetzt wird. Wird trocknes basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so kann nur durch Kochen dasselbe vollkommen zersetzt werden.

Quecksilberoxydul. Quecksilberchlorür wird durch feuchtes Silberoxyd in Chlorsilber und Quecksilberoxydul zerlegt, welches letztere sich zum Theil in Quecksilberoxyd und in metallisches Quecksilber verwandelt. Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch Silberoxyd das Quecksilberoxydul gefällt.

Goldchlorid. Eine Lösung des Kaliumgoldchlorids wird durch feuchtes Silberoxyd sogleich entfärbt. Die Lösung enthält Kalihydrat, und der unlösliche Rückstand besteht aus überschüssigem Silberoxyd, aus Chlorsilber und aus Goldoxyd. Durch kohlensaures Silberoxyd bildet sich kohlensaures Kali, während kohlensaures Silberoxyd, Chlorsilber und Goldoxyd ungelöst zurückbleiben. Da Goldoxyd in Sauerstoffsäuren nicht löslich ist, so löst Salpetersäure aus dem unlöslichen Rückstande nur Silberoxyd auf.

Chromoxyd. Aus einer kalt bereiteten Lösung des Chromoxydalauns wird durch Silberoxyd das Chromoxyd vollkommen gefällt. Wird bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung des Chromoxydalauns mit einem Ueberschuss von Kalihydrat versetzt, so dass das gefällte Chromoxyd sich vollständig wieder gelöst hat, und zu dieser Lösung salpetersaures Silberoxyd nur in solcher Menge hinzugefügt, dass noch sehr viel freies Kali in der Auflösung bleibt, so besteht der erzeugte Niederschlag nur aus Silberoxyd. In der Lösung des Chromoxyds in Kali bildet sich aber Chromsäure.

Wismuthoxyd. Aus der mit Hülfe von Salpetersäure bewirkten Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd fällt Silberoxyd alles Wismuthoxyd. Es gelang nicht, eine Verbindung von Wismuthoxyd mit Silberoxyd hervorzubringen.

LXXVII.
Ueber die Anwendung des Thonerdehydrates und der Thonerdesalze in der Analyse von Pflanzentheilen.

Von

Prof. **Rochleder**

in Prag.

(A. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. W. XXIII.)

Es giebt eine Anzahl organischer Materien, die aus ihren Lösungen durch Thonerdehydrat gefällt werden. Dieses Verhalten ist längst bei einigen Farbestoffen beobachtet worden. Aber auch viele andere, wenig gefärbte oder farblose Körper verhalten sich in dieser Beziehung wie Farbestoffe. Anderseits giebt es Farbestoffe, die durch Thonerde nicht gefällt werden. Das Thonerdehydrat giebt also ein Mittel an die Hand, eine Anzahl Stoffe aus ihrer Lösung zu fällen, während andere in der Lösung zurück-

bleiben. Die Anwendung der Thonerde hat viele Vorzüge vor der Benutzung von Bleioxydhydrat, welches zu ähnlichen Zwecken gebraucht und anempfohlen wurde. Es ist beinahe unmöglich, chemisch reines Bleioxydhydrat darzustellen, es enthält, wenn auch kleine Mengen der Säure, aus welcher es gefällt wurde, in Form eines sehr basischen Salzes beigemengt. Nichts ist aber leichter, als durch Anwendung von Schwefelammonium reines Thonerdehydrat darzustellen. Die Schwierigkeit, dieses zu waschen, indem es die Poren des Filters verstopft, kommt bei den Niederschlägen nicht mehr in Anschlag, welche aus Thonerde und organischen Substanzen bestehen, die sich mit einander verbunden haben. Diese sind viel weniger gelatinös und daher leicht auszuwaschen.

In manchen Fällen kann geradezu eine Lösung von Alaun den Fflanzenauszügen zugesetzt und dann durch Ammoniak die Thonerde in Verbindung mit fällbaren organischen Stoffen ausgeschieden werden. Ein Beispiel dieser Art will ich hier anführen. Ein wässriges Decoct von Kastanienrinde mit Alaunlösung und Ammoniak etwas im Ueberschuss versetzt, giebt einen rehfarbenen Niederschlag. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist blass weingelb gefärbt. Durch einige Tropfen Essigsäure neutralisirt und auf freiem Feuer eingedampft, bis sich eine Salzhaut bildet, dann im Wasserbade vollends verdunstet, bleibt ein Rückstand, der aus schwefelsaurem Kali und Ammoniumoxyd und kleinen Mengen essigsauren Ammoniumoxyds besteht. Alles Aesculin ist in dieser Salzmasse enthalten. Durch Auskochen mit wenig starkem Weingeist und Filtriren trennte man die schwefelsauren Salze von dem Aesculin, welches nach Verdunsten der kleinen Menge Weingeist auskrystallisirt, zwischen Löschpapier gepresst und nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein erhalten wird. Man erhält so bedeutend mehr Aesculin und mit viel weniger Mühe, in viel kürzerer Zeit und mit bedeutend weniger Auslagen, als auf eine der bis jetzt gebräuchlichen Arten der Darstellung.

Aus dem Thonerdeniederschlag ist durch Lösen in essigsäurehaltigem Wasser und Filtriren, Fällen des Filtrats

mit einer Bleisalzlösung und Zersetzen des Salzes mit Schwefelwasserstoff die Gerbsäure leicht darzustellen.

Bei der Untersuchung der chinesischen Gelbschoten, welche M. v. Orth im hiesigen Laboratorium vor einigen Jahren ausführte, gelang es ihm nicht, zwei Farbstoffe und den Gerbstoff ganz genau von einander zu trennen. Herr Lorenz Mayer, der die Untersuchung auf meine Veranlassung wieder aufgenommen hat, konnte mit Hülfe der Thonerde leicht die Trennung dieser Körper bewirken. Die Anwendung des Thonerdehydrates wird die Darstellung mancher Substanzen zu wohlfeilen Preisen gestatten, die jetzt keine Anwendung wegen zu hohem Preise gefunden haben, der nur in dem Verfahren ihrer Darstellung liegt.

LXXVIII.
Ueber das Vorkommen der Rosolsäure im Steinkohlentheer.

Von

S. Tschelnitz,
technischem Chemiker.

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. d. k. k. Akademie der Wissensch. XXII.)

Runge*) hat bereits vor mehr als 20 Jahren aus dem Steinkohlentheer die Rosolsäure und die Brunolsäure isolirt, worüber Mansfield**) sich folgender Weise äussert: „Was die öligen Säuren des Theers betrifft, so wissen wir darüber nur wenig. Runge beschrieb deren drei, die er Carbolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure nannte. Von beiden letzteren Säuren hat man seitdem nichts wieder gehört und ihre Existenz muss als zweifelhaft betrachtet werden."

---

*) Poggend. Ann. XXXI. Bd. S. 65, 513 u. XXXII. Bd. S. 308, 328.
**) *Quarterly Journ. of the Chemical Society, vol. 1, pag. 244.*

In der Fabrik von Destillationsprodukten des Theers von Herrn C. König zu St. Veit bei Wien hatte ich mehrfach Gelegenheit, die Bildung der rosolsauren Verbindungen im Grossen zu beobachten.

Die Rosolsäure zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, dass sie mit Alkalien leicht Verbindungen eingeht, welche prachtvoll roth gefärbt sind. In Fabriken, wo Steinkohlentheer verarbeitet wird, hat man häufig Gelegenheit, Kalkstücke, mit Mörtel überworfene Ziegelsteine etc. an gewissen Stellen mit dem schönsten Roth bekleidet zu sehen, was sich dadurch erklärt, dass die Rosolsäure mit dem vorhandenen Alkali, hier hauptsächlich Kalk, zu der rothen Verbindung Veranlassung giebt. Sind die Umstände (hinsichtlich des Theeröls, des Alkalis und der vorherrschenden Wärme) besonders günstig, so findet man diese rothen Verbindungen äusserst schön und in grosser Menge vor, wie folgende Beispiele zeigen:

Beim Einreissen einer Kesselmauerung (der Kessel diente nämlich zur Destillation von rohem Theeröl) zeigte sich ein grosser Theil des vorhandenen Mörtels schön roth gefärbt. Eine Kammer mit Postamenten aus Mauerwerk durchzogen, auf welchen mehrere Flaschen mit schwerem Theeröl gefüllt standen, deren einige durch Versehen zerbrachen, wobei das Oel reichlich durch das Mauerwerk sickerte, wurde später in eine Trockenkammer umgewandelt. Die in derselben herrschende feuchte und gleichmässige Wärme war für die Bildung der rothen Verbindung, grösstentheils aus rosolsaurem Kalk bestehend, so günstig, dass nach einer geraumen Zeit beim Einreissen des erwähnten Mauerwerks fast sämmtlicher vorhanden gewesener Mörtel in den verschiedensten Nuancen roth gefärbt erschien und zwar auf die Weise, dass immer die unterste Stelle des Mörtels, welche gegen eine Fläche der Ziegelsteine zu liegen kam, das intensivste Roth zeigte. Diese Erscheinung mag daraus zu erklären sein, dass das durchsickerte Theeröl an den Ziegelflächen einen Anhaltspunkt fand, mithin die Umstände für die Bildung der rothen Verbindung daselbst weit günstiger als an andern Stellen waren. Dies war auch auffallend bei den das

Mauerwerk durchziehenden Eisenstangen zu bemerken, wobei der an ihren Flächen vorhanden gewesene Mörtel ebenfalls in Folge der erwähnten Ursache von intensiv rother Farbe erschien. Letztere Thatsache dürfte die Meinung der Arbeiter in Theerfabriken, wo ähnliche rothe Verbindungen sich zeigen, erklären, dass das Eisen wesentlich zur Bildung der rothen Farbe beitrage.

Eine Flasche, in welcher Theeröl mit überschüssiger Kalkmilch vermischt, an einem warmen Orte mehrere Monate sich selbst überlassen blieb, zeigte nach dieser Zeit eine höchst intensiv roth gefärbte Masse, die so ausgetrocknet war, dass der Geruch des Theeröls, so hartnäckig dieser sonst allen Körpern anhängt, nur unbedeutend hervortrat.

Gelinde Wärme und Feuchtigkeit beschleunigen sehr die Bildung der rothen Verbindungen, und ich hatte oft Gelegenheit zu bemerken, wie bei frischen Kesselmauerungen gewisse Stellen, die zufälliger Weise mit Theeröl in Berührung gebracht, eine schwach röthliche Farbe zeigten, mit der Zeit durch den Einfluss der Wärme intensiv roth erschienen.

Die auf erwähnte Weise erhaltene trockene rothe Masse diente mir als rohes Material zur Darstellung von Rosolsäure und deren Verbindungen. Es handelte sich vorerst hier nicht um die absolut reine Darstellung der Rosolsäure, sondern ich stellte mir blos folgende zwei Fragen:

1. Lässt sich die Rosolsäure auf ökonomische Weise im Grossen darstellen?
2. Kann dieselbe in den Künsten und Gewerben mit Vortheil Verwendung finden?

Die erste Frage muss unbedingt bejaht werden, indem man auf leichte Weise in beliebiger Menge, und zwar mit zwei wohlfeilen Körpern, Theeröl und Kalk, die Kalkverbindung (rosolsauren Kalk) darstellen und daraus leicht die Rosolsäure abscheiden kann.

Bei der Anwendung des Rohmaterials zur Abscheidung der Rosolsäure, welches man, wie aus dem früher Erwähnten zu ersehen, durch Zusammenbringen von schwerem Theeröl

mit Kalkmilch und Aussetzen des Gemisches unter fleissigem Umrühren einer gleichmässig gelinden Wärme leicht darstellen kann, hat man hauptsächlich darauf zu sehen, dass die rothe Masse vollkommen trocken, mithin möglichst frei von den anderen öligen Körpern sei. Zur Abscheidung der Rosolsäure aus dem rohen Material wurden die reinsten und am meisten roth gefärbten Stücke ausgesucht, gepulvert, durch ein Sieb geschlagen, um Steinchen und andere gröbere Theilchen zu entfernen, hierauf in einer Porcellanschale mit Wasser übergossen und in kleinen Antheilen Schwefelsäure hinzugefügt; es entstand ein starkes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure unter Bildung von schwefelsaurem Kalk, während der gebunden gewesene Farbstoff mit den zum Theil noch vorhandenen öligen Körpern in Form eines bräunlich rothen Häutchens an der Oberfläche der Flüssigkeit erschien und abgenommen wurde. Diese Operation wiederholte ich so lange, bis eine genügende Menge des braunrothen Körpers sich abgeschieden hatte. Die gesammelte Masse wurde so lange mit Wasser gekocht, als sich noch ölige Körper verflüchtigten, dann abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit Weingeist behandelt, wodurch die Rosolsäure nebst der Brunolsäure Runge's in Lösung kam, welch letztere beim Abfiltriren als braunrothe Flüssigkeit in dünnen Schichten röthlich gelb erschien.

Die alkoholische Lösung gab mit Alkalien und alkalischen Erden zusammengebracht überraschend schöne rothe Lösungen, wobei die mit Kalk hervorgebrachte mehr rosenroth, hingegen die durch Kali, Natron, Ammoniak erzeugten dunkelviolett gefärbt waren.

Um die Rosolsäure rein darzustellen, kann man nach der von Runge angegebenen Methode verfahren, nämlich die wie oben erhaltene, weingeistige Lösung mit Kalkmilch vermischen, wobei eine schön rosenroth gefärbte Flüssigkeit von rosolsaurem Kalk entsteht, aus der man nach dem Abfiltriren die Rosolsäure mit Essigsäure fällt. Dieses Verfahren, nämlich das Zersetzen durch Säuren und das Wiederauflösen mit Kalkmilch ist so oft zu wiederholen, als noch ein brauner Rückstand von Brunolsäure

bemerkbar ist. Die Rosolsäure wird dann auf einem Filter gesammelt und nach dem Aussüssen und Trocknen in Weingeist gelöst, den man der freiwilligen Verdunstung überlässt, oder es wird die Lösung von rosolsaurem Kalk etwas eingedampft, mit etwas Alkohol vermischt und krystallisiren gelassen. Die abgesonderten gefärbten Krystalle von rosolsaurem Kalk sind durch wiederholtes Lösen in Wasser, Abdampfen, Zerlegen mit Essigsäure und Wiederauflösen in Kalkmilch zu reinigen. Zuletzt scheidet man die Rosolsäure aus dem Kalksalze ab.

Ein abgeändertes Verfahren, welches ich bei der Gewinnung der Rosolsäure aus dem Rohmateriale anwendete, bestand darin, dass ich letzteres im gepulverten Zustande mehrmals mit Wasser behandelte, die roth gefärbten Lösungen filtrirte und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzte, wodurch in der Flüssigkeit eine starke Trübung entstand und sich eine reichliche Menge bräunlich rother Flocken abschieden, welche gesammelt und wie früher behandelt wurden.

Die Rosolsäure stellt eine orangerothe Masse dar, die sich wie ein Harz verhält; sie wird nämlich in der Wärme weich, ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung wird, wie erwähnt, mit Alkalien zusammengebracht, prachtvoll roth gefärbt. Die Verbindungen der Rosolsäure mit Kalk, Kali, Natron, Ammoniak u. s. w. lösen sich in Wasser ebenfalls mit schön rother Farbe.

Was die zweite Frage betrifft, nämlich die Anwendung der Rosolsäure in den Künsten und Gewerben, so haben meine bisherigen Versuche gezeigt, dass die Farbe sehr unbeständig, daher kaum Anwendung finden dürfte.

Ich glaubte anfangs, dass die Rosolsäure wegen ihres Verhaltens gegen alkalische Erden sich besonders als Kalkfarbe werde verwenden lassen, allein als ich rosolsauren Kalk längere Zeit dem Sonnenlichte aussetzte, verlor die Farbe allmählich an Feuer und verwandelte sich in ein fahles Roth; setzt man ferner die rothe Kalkver-

bindung einer starken Hitze aus, so wird die Farbe schnell zerstört unter Zurücklassung eines grauen Pulvers.

Als ich zur stark ammoniakalischen Lösung der Rosolsäure eine Alaunlösung fügte, entstand nach kurzer Zeit ein in der Flüssigkeit schön hochviolett erscheinender Niederschlag; beim Abfiltriren ging die Flüssigkeit roth gefärbt durchs Filter, während eine schmutzig rothe Masse aus Thonerde, nebst einem kleinen Theil Farbstoff bestehend, zurückblieb. Dies geschah auch bei Anwendung der Kali- und Natronlösung der Rosolsäure. Da der Farbstoff nur in Verbindung mit den erwähnten Alkalien eine schön rothe Farbe annimmt, diese Verbindungen aber leicht löslich, mithin durchs Filter gehen, so kann von der Bildung schön rother Lacke keine Rede sein.

Eine rothe Tinte, die ich aus der Kali- und Ammoniaklösung der Rosolsäure unter Hinzufügen von etwas Gummilösung darstellte, gab ursprünglich Schriftzüge, die von den mit Carmin geschriebenen kaum zu unterscheiden waren; allein die Schrift erblasste nach und nach und nahm eine gelbrothe Farbe an. Diese Veränderung geschah bei der mit der Kalkverbindung bereiteten Tinte nach mehreren Wochen, bei der mit der Ammoniak-Verbindung bereiteten hingegen schon in einigen Minuten. Dass im letztern Falle das Erblassen durch die schnelle Verflüchtigung des Ammoniaks bewirkt sei, überzeugte ich mich, denn ein mit Ammoniak befeuchteter Körper über die gelbrothen Schriftzüge gehalten, veranlasst sogleich die ursprünglich carminrothe Farbe der letztern, die in kürzester Zeit wieder verschwindet.

LXXIX.

Ueber die Sulphobenzoësäure.

Um über die rationelle Constitution der sogenannten gepaarten organischen Verbindungen einige Aufklärung zu gewinnen, haben H. Limpricht und L. v. Uslar die Sulphobenzoësäure zum Gegenstand von Untersuchungen gewählt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 239).

Es herrscht bekanntlich über die Zusammensetzung der Sulphosäuren organischer Körper, die von allen Chemikern als gepaarte Verbindungen betrachtet werden, eine grosse Willkühr in der Aufstellung ihrer Formeln und diese findet ihren Grund in dem Mangel an einem Kriterium für die Merkmale einer gepaarten Verbindung überhaupt. Die Einen betrachten als Bestandtheil des mit dem Paarling vereinigten Körpers die schweflige Säure, Andere die Schwefelsäure, noch Andere die Unterschwefelsäure und Einige Trithionsäure. Um darüber entscheiden zu können, ist es nöthig zu wissen, ob von dem paarenden Stoffe Bestandtheile in das Radikal des Paarlings eintreten und dadurch ein abgeleitetes Radikal entsteht und um dies sicher zu ermitteln, muss entweder Kenntniss des spec. Volums der Verbindung gewonnen oder es muss die Uebertragungsfähigkeit des darin enthaltenen Radikals an die Stelle von Wasserstoff in die Typen nachgewiesen werden. Für die Sulphobenzoësäure haben die Verf. den letztern Weg eingeschlagen. Da die Entstehung der Sulphosäuren stets so stattfindet, dass für jedes Aequivalent Schwefelsäurehydrat, $S_2H_2O_8$, welches in die organische Verbindung eintritt, 2 Aeq. Wasser austreten, oder dass wasserfreie Schwefelsäure, S_2O_6, sich unmittelbar mit dem Körper vereinigt, so muss man vorurtheilsfrei für die verschiedenen Sulphosäuren eine gleiche Constitution voraussetzen, analog wie bei den Nitro-, Chlor- und andern Substitutionsprodukten. Demnach tritt bei den Sulphosäuren das Radikal der Schwefelsäure, S_2O_4, an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff der organischen Verbindung und es

entstehen daraus die Säuren mit dem abgeleiteten Radikal: aus der Benzoësäure z. B. entsteht das Radikal Sulphobenzoyl, $C_{14}H_4(S_2O_4)O_2$, welches zweibasisch ist, also für 2 Aeq. Wasserstoff eintritt. Die Sulphobenzoësäure selbst ist eine zweibasige Säure von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(S_2O_4)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Die Anwesenheit des darin enthaltenen Radikals haben die Verf. in folgenden Verbindungen constatirt: im Chlorür, im Aether, im Amid, im Anilid und in der Aethersäure.

Sulphobenzoylchlorür. Die nach Mitscherlich's Verfahren dargestellte und bei 100⁰ getrocknete Benzoëschwefelsäure wurde mit 2 Th. Phosphorsuperchlorid erwärmt, dann bei 170⁰ vom Phosphoroxychlorid befreit und zuletzt wiederholt mit Wasser gewaschen. Wird schliesslich das Wasser mit Fliesspapier entfernt und das dickflüssige Oel über Schwefelsäure stehen gelassen, so erhält man das Chlorür nicht ganz farblos, von unangenehmem schwachen Geruch und nur in wasserfreiem Aether unzersetzt löslich. Es ist nicht destillirbar, sondern zersetzt sich bei 300⁰ in Chlorbenzoylchlorür und kohligen Rückstand. Durch kaltes Wasser wird es allmählich, durch siedendes schnell in Salzsäure und Sulphobenzoësäure zerlegt, und mit Weingeist bildet es unter starker Wärmeentwicklung Sulphobenzoësäureäther. Mit den fixen Alkalien liefert es Chloralkalien und sulphobenzoësaure Salze, mit wässrigem Ammoniak Sulphobenzamid.

Die Analyse gab wegen der leichten Zersetzbarkeit des Chlorürs durch Wasser sehr ungenaue Zahlen. Dennoch lassen sowohl die Entstehungsweise als die Zersetzungsprodukte desselben keinen Zweifel über die Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(S_2O_4)O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$, wofür auch die Zusammensetzung des aus dem mittelst Wasser zersetzten Chlorür erhaltenen sulphobenzoësauren Baryts Zeugniss ablegte. Erhalten 25,3 Ba, die Rechnung verlangt 25,2 p. C.

Sulphobenzoëäther, $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(S_2O_4)O_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$, bildet sich bei Zersetzung des Chlorürs mit absolutem Alkohol, indem

Salzsäure und Chloräthyl entweichen. Beim Verdunsten im Wasserbade bleibt er als braune, schwach ätherisch riechende, syrupsdicke Flüssigkeit zurück, die in jedem Verhältniss in Wasser löslich ist und darin erhitzt in Weingeist und Sulphobenzoësäure sich zerlegt. Er ist nicht ohne Zersetzung destillirbar und giebt mit Ammoniak

Aethylsulphobenzoësaures Ammoniak, $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(S_2O_4)O_2 \\ (C_4H_5)NH_4 \end{matrix}\right\} O_4$.

Dieses Salz, welches auch direct aus der Lösung des Chlorürs in weingeistigem Ammoniak erhalten wird, scheidet sich namentlich in der Kälte in sehr grossen vierseitigen Tafeln aus, ist leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich; die Krystalle schmelzen bei 185° zu einer dickflüssigen Masse, die bei 250° stark schäumt und darnach krystallinisch farblos zu einer aus Wasser und Weingeist krystallisirenden ammoniakhaltigen Substanz erstarrt, über 300° aber in Wasser, Benzonitril, Benzoësäure, schweflige Säure und Kohle zerfällt. Die Analyse ergab nach obiger Formel die procentige Zusammensetzung:

									Berechn.
C	43,1	43,7	44,2	44,2					43,7
H	5,6	6,0	5,6	5,6					5,2
N	—	—	—	—	5,9	6,0	5,6		5,6
S	—	—	—	—	—	—	—	13,7	13,0

Durch Kalilauge wird es in der Kälte unter Entwickelung von Ammoniak, bei 100° im verschlossenen Rohr in sulphobenzoësaures Kali, Ammoniak und Weingeist zersetzt. Dasselbe bewirkt Erhitzen mit Baryt- oder Kalkwasser.

Aus dem Ammoniaksalz erhält man die

Aethylsulphobenzoësäure, $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(S_2O_4)O_2 \\ (C_4H_5)H \end{matrix}\right\} O_4$, durch Entfernung des Ammoniaks mittelst Platinchlorid und Ausfällen des überschüssigen Platinchlorids mittelst Schwefelwasserstoff. Die Säure konnte nur in Gestalt eines Syrups erhalten werden und ist leicht zersetzbar; aber sie liefert krystallisirbare Salze, deren Darstellung am vorsichtigsten durch Absättigung der freien Säure zu bewerkstelligen ist.

Das *Natronsalz* bildet milchweisse, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Nadeln, die 2 At. Krystallwasser enthalten; das *Barytsalz* kleine durchsichtige rhombische Tafeln, ebenfalls wasserhaltig. Das *Silbersalz* scheidet sich in wasserhellen, kleinen rhombisch vereinigten Nadeln aus.

Das *Sulphobenzamid*, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_{14}H_4(S_2O_4)O_2\\ H_2\\ H_2\end{array}\right.$ entsteht durch Behandlung des Chlorürs mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, die man allmählich in kleinen Portionen zusetzt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser vom Salmiak befreit, getrocknet und dann aus absolutem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das wasserfreie Amid scheidet sich in glasglänzenden Krystallen aus, die bei 170° schmelzen und erst bei 270° sich zu zersetzen beginnen. Mit 2 Aeq. Wasser krystallisirt es in kleinen Nadeln, die bei 100° ihr Wasser verlieren. Es ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist. Die Analysen ergaben als procentige Zusammensetzung:

	Wasserfrei.								Wasserhaltig.	
								Berechn.		Berechn.
C	42,2	42,0	42,5	42,6	—	—	—	42,0	37,8	38,5
H	4,6	4,5	4,5	4,5	—	—	—	4,0	5,1	4,6
N	—	—	—	—	14,2	—	—	14,0	12,5	12,8
S	—	—	—	—	—	16,6	16,0	16,0		14,7
O								24,0		29,4

Das *Sulphobenzanilid*, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_{14}H_4(S_2O_4)O_2\\ (C_{12}H_5)_2\\ H_2\end{array}\right.$ scheidet sich als feste Masse aus beim Vermischen des Chlorürs mit Anilin. Man reinigt es durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist mit Thierkohle. Die kleinen weissen Krystalle bräunen sich beim Trocknen, sind leicht in heissem Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser löslich, schmelzen in der Wärme und werden von kalter Kalilauge nicht, von heisser unter Abscheidung von Anilin zersetzt.

LXXX.
Ueber das Chlorbenzol.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Chlorbenzol ein Substitutionsprodukt des Bittermandelöls sei oder nicht, hat C. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, p. 356) eine Anzahl Versuche angestellt.

Das dazu erforderliche Material wurde aus reinem Bittermandelöl und Phosphorsuperchlorid dargestellt, indem man in einer tubulirten Retorte das Oel allmählich zu dem Chlorid zutreten liess in dem Verhältniss von $1^1/_5$ Aeq. PCl_5 auf 1 Aeq. Oel. Reines Bittermandelöl wurde aus seiner Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Alkali gewonnen, denn das rohe Oel ist wegen der geringen Ausbeute und des Auftretens von Chlorcyan unvortheilhaft anzuwenden.

Nachdem bei 110° das Phosphoroxychlorid entfernt war, ging bei 206° das Chlorbenzol über. Hat man aber, wie es die Formel PCl_5 und $C_{14}H_6O_2 = PCl_3O_2$ und $C_{14}H_6Cl_2$ verlangt, nur gleiche Aequivalente beider Substanzen angewendet, dann tritt schon bei 160—170° Verkohlung des Retorteninhaltes ein.

Die physikalischen Eigenschaften des Chlorbenzols waren die von Cahours (s. dies. Journ. XLV, 132) angegebenen. Die chemischen Eigenschaften aber charakterisirten es durchaus nicht als das Substitutionsprodukt eines Aldehyds, denn es zeigte keine Verwandtschaft zum Sauerstoff, verband sich nicht mit Ammoniak oder schwefligsauren Alkalien und zerlegte Silbersalze nicht unter Abscheidung von Silber, sondern von Chlorsilber. Es schien also in ihm das Chlor ähnlich gebunden zu sein, wie im Chlorelayl.

Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung zerlegte es sich in Chlorkalium und Bittermandelöl, analog mit Ammoniak, und dabei war die Ausscheidung von Chlor vollständig. Demnach musste es eine andere Constitution als das Chlorelayl besitzen. Nun blieb kaum etwas Anderes

übrig, als das Chlorbenzol für das Chlorür eines zweisäurigen Alkohols anzusehen, wofür auch die unten erwähnten Verbindungen sprechen. Der Verf. schlägt für diesen Alkohol den Namen *Benzolalkohol* vor, mit dem Radikal $C_{14}H_6$ oder $C_{28}H_{12}$. Das Letztere konnte durch Behandlung des Chlorbenzols mit Natrium zwar nicht isolirt werden, indessen liessen sich reichlich genug die andern, die Alkohole bezeichnenden Verbindungen darstellen.

Die *Doppeläther* wurden durch Zersetzung des Chlorbenzols mit den Natriumverbindungen der übrigen Alkohole gewonnen und besitzen folgende Eigenschaften:

Methylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\} O_4$ ist wasserhell, unlöslich in Wasser, leicht in Holzgeist, Weingeist und Aether löslich, schwerer als Wasser, siedet bei 208° aber nicht ganz ohne Zersetzung. Geruch angenehm nach Geranium.

Aethylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\} O_4$, wasserhell, besitzt wie der vorige denselben angenehmen Geruch und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Schwerer als Wasser. Siedepunkt 222° bei geringer Zersetzung.

Amylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_{10}H_{11})_2\end{matrix}\right\} O_4$. Schwach gelblich, leichter als Wasser, Geruch an Fuselöl erinnernd. Siedet bei 292° unter beträchtlicher Zersetzung.

Die zusammengesetzten Aether des Benzolalkohols lassen sich am leichtesten aus Chlorbenzol und den Silbersalzen der resp. Säuren darstellen, sind indessen mit Ausnahme des essigsauren sehr schwer völlig rein zu erhalten, da sie dickflüssig und nicht unzersetzt destillirbar sind.

Der *essigsaure Benzoläther*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\} O_4$, krystallisirt in Zwillingen wie Gyps, scheidet sich aus seiner weingeistigen oder ätherischen Lösung anfangs ölartig aus, eben so bei Zusatz von Wasser, erstarrt aber beim Schütteln oder Berühren mit einem eckigen Körper. Schmelzpunkt 36°. Nicht unzersetzt flüchtig, das Destillat riecht nach Essigsäure und Bittermandelöl $\left\{\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\} O_4 = C_{14}H_6O_2$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\} O_2$.

Durch Kali in wässriger Lösung wird aus dem essigsauren Benzoläther bei 100° kein Benzolalkohol abgeschieden, sondern Bittermandelöl und Essigsäure und durch Einwirkung wässrigen Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren erhält man Acetamid und Hydrobenzamid. Durch verdünnte Schwefelsäure bildet sich bei 100° ebenfalls Bittermandelöl.

Die Darstellung des essigsauren Benzoläthers aus etwas mehr als 2 Aeq. essigsaurem Silberoxyd auf 1 Aeq. Chlorbenzol sollte füglich mit nicht mehr als 10 Grm. des Silbersalzes auf einmal geschehen; denn bei gelinder Wärme ist die Einwirkung zu heftig und die Ausbeute schwach. Man zieht das Produkt mit Aether vollständig aus, verdampft von den Auszügen den Aether, behandelt mit verdünnter Sodalösung, wäscht mit Wasser und krystallisirt schliesslich aus Aether.

Der *valeriansaure Benzoläther* war ein Oel, welches nicht frei von Chlorbenzol erhalten werden konnte.

Der benzoësaure Benzoläther schied sich aus Aether als zähflüssige braune Masse aus, die mit alkoholischer Kalilösung schon bei gewöhnlicher Temperatur benzoësaures Kali und ein Oel lieferte, welches mit zweifach-schwefligsaurem Natron sich verband.

Die Aetherarten der Schwefelsäure und Bernsteinsäure boten wenig Gewähr für ihre Reinheit und die der Oxalsäure war gar nicht zu gewinnen.

Als Chlorbenzol mit alkoholischer Lösung von Schwefelcyankalium einige Zeit bei 200° erhalten wurde, bildete sich unter Abscheidung von Chlorkalium ein Oel von ähnlichem Geruch wie Senföl.

Den Umstand, dass aus keiner der Aetherarten durch die übliche, sonst in der Regel zum Ziel führende Zerlegungsweise der Benzolalkohol gewonnen werden konnte, sucht der Verf. durch folgende Betrachtungsweise zu erklären: Durch einfache Ausscheidung von Wasser kann weder aus den einsäurigen Alkoholen, noch aus den Hydraten der einbasigen Säuren der entsprechende Aether oder das entsprechende Säure-Anhydrid erhalten werden, und deshalb eben muss man in den beiden letztern Ver-

bindungen die Anwesenheit von 2 Aeq. Radikal annehmen, z. B. $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Dagegen zerfallen die zweibasigen Säuren beim Erhitzen in der Regel in Wasser und das Anhydrid, z. B. $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_8H_4O_4O_2$ und $2\dot{H}$. Analog mag es bei den zweisäurigen Alkoholen sein und man darf daher z. B. beim Benzolalkohol die Zersetzung in Wasser und Benzoläther erwarten $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_{14}H_6O_2$ und $2\dot{H}$.

Man erhält nun zwar bei der Zersetzung jener Verbindungen eine Substanz von der Formel $C_{14}H_6O_2$, aber diese charakterisirt sich nicht als der Aether jenes Alkohols, sondern sie ist das Aldehyd des Benzalkohols, freilich isomer mit dem Aether des Benzolalkohols. Es bleibt daher für diesen chemischen Process nur die Erklärung übrig, dass im Momente der Ausscheidung der Aether des Benzolalkohols sich in das ihm isomere Bittermandelöl umgewandelt hat, eine Molekularumsetzung, die zwar selten, aber nicht ganz ohne Analogie ist, denn auch Hofmann und Cahours beobachteten die Umwandlung des Allylalkohols in das isomere Propylaldehyd. Etwas Aehnliches bietet sich auch in der Zersetzung des Acetylamins dar, welches durch salpetrige Säure nicht in den Alkohol oder salpetrigsauren Aether des Radikals C_4H_3 zerfällt, sondern in das damit isomere Aldehyd $C_4H_4O_2$ (s. ds. Journ. LXIV, pag. 164).

Aber auch das Umgekehrte, nämlich eine Umsetzung des Bittermandelöls in den ihm isomeren Benzoläther muss man annehmen bei der Umwandlung des Bittermandelöls durch Ammoniak in das Hydrobenzamid, denn letzteres entsteht ganz auf dieselbe Weise wie die Amide aus den Säureanhydriden und Ammoniak und von diesem Gesichtspunkte aus sollte das Hydrobenzamid Tribenzolamin:

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{matrix}\right.$$

heissen.

Für alle zweisäurigen Alkohole scheint sich jedoch die vorausgesetzte Zerspaltung in Wasser und das Aldehyd

oder den isomeren Aether nicht zu bestätigen, wenigstens destillirt das Glykol unzersetzt über. In Bezug auf den Aether des Glykols ist der Verfasser anderer Ansicht als Wurtz, indem er meint, dass derselbe mit dem gewöhnlichen Aldehyd isomer sei und sich in diesen sofort umwandle, während Wurtz die Formel verdoppelt und ihn wahrscheinlich für identisch mit dem sogenannten Metaldehyd, $C_8H_8O_4$, hält.

Folgende Beziehungen der charakteristischen Glieder der bis jetzt genauer studirten Alkohole unter einander hebt der Verf. hervor:

Die dem Elayl homologen Kohlenwasserstoffe C_nH_n sind theils die Wasserstoffverbindungen eines einsäurigen Alkoholradikals, theils die Radikale selbst eines zweisäurigen Alkohols, die sich mit Chlor, Brom etc. direct verbinden. So ist z. B. Elayl C_4H_4 sowohl = Vinylwasserstoff $(C_4H_3)H$, als auch das Radikal des Glykolalkohols (C_4H_4), $C_6H_6 = (C_6H_5)H$ Propylenwasserstoff und (C_6H_6) Propylen, Radikal eines zweisäurigen Alkohols. Aus diesen homologen Kohlenwasserstoffen lassen sich dreierlei Alkohole erzeugen, zwei einsäurige und ein zweisäuriger, z. B. aus dem Elayl

$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Vinylalkohol.	Aethylalkohol.	Glykolalkohol
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Allylalkohol.	Propylalkohol.	?

Aus der Reihe der aromatischen Säuren ist nur *ein* einsäuriger Alkohol bekannt, welcher dem Weingeist entspricht, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Benzalkohol.

Die Aldehyde repräsentiren 2 Aeq. H und enthalten ein einbasiges Radikal, z. B.

Bittermandelöl = $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Acetaldehyd = $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$.

Sie sind isomer einerseits mit den einsäurigen Alkoholen $C_nH_nO_2$, die dem Vinylalkohol homolog, bisher aber selten frei dargestellt sind, und andererseits mit den Aethern der zweisäurigen Alkohole. Wenn, wie aus den Aldehyden der aromatischen Säuren, auch aus denen der Reihe $C_nH_nO_4$ sich durch Phosphorchlorid die Chlorüre der zweisäurigen Alkoholradikale darstellen lassen, so kann man aus den Aldehyden zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_n und zu den drei oben erwähnten Classen der Alkohole gelangen. Die Aldehyde der aromatischen Säuren entstehen wie die der Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ durch Wegnahme von 2 At. H, liefern aber umgekehrt ihre Alkohole, wenn sie mit weingeistiger Kalilösung behandelt werden.

LXXXI.

Ueber umgekehrte Substitutionen

macht Berthelot (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 26) pag. 1349) als Fortsetzung zu seinen Untersuchungen über die Synthese von Kohlenwasserstoffen (dies. Journ. LXX, pag. 253) weitere Mittheilungen.

1) Aus den frühern Mittheilungen geht hervor, dass das Bromäthylen, $C_4H_4Br_2$, beim Erhitzen auf 275° mit Kupfer, Wasser und Jodkalium hauptsächlich das ölbildende Gas C_4H_4 regenerirt, aus welchem es entstanden ist. Beim Erhitzen mit Jodkalium und Wasser entsteht vorzüglich Aethylhydrür, C_4H_6, eine Verbindung, in welcher das Brom des Bromäthylens durch Wasserstoff ersetzt ist. Hierdurch gelingt es endlich, Wasserstoff zum ölbildenden Gase hinzuzufügen. Alle diese Reactionen sind um so vollkommener, je langsamer man sie bei einer nahe an 275° liegenden Temperatur vor sich gehen lässt.

Das Bromür des Propylens, $C_6H_6Br_2$, zeigt analoge Reactionen. Erhitzt man es mit Kupfer, Wasser und Jodkalium auf 275°, so wird hauptsächlich das Propylen, C_6H_6,

regenerirt, aus welchem die Bromverbindung entstanden ist; erhitzt man es blos mit Wasser und Jodkalium, so bildet sich vorzüglich Propylenhydrür, C_6H_8, eine Verbindung, in welcher das Brom des Brompropylens durch Wasserstoff ersetzt ist.

Das Bromür des Butylens, $C_8H_8Br_2$, und das des Amylens, $C_{10}H_{10}Br_2$, geben unter denselben Umständen gleichfalls die Carbüre Butylen, C_8H_8, und Amylen, $C_{10}H_{10}$. Man kann also auf diese Weise die Alkoholcarbüre, Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen, welche in einem Gasgemische enthalten sind, isoliren, in Form von Bromüren von einander trennen und sie endlich wieder in den gasförmigen Zustand, den sie anfangs besassen, zurückführen.

2) Bei dem Versuche, dieselbe Methode auf andere Verbindungen überzutragen, wie z. B. auf die holländische Flüssigkeit, das Chloroform, Bromoform, Jodoform, Kohlenstoffperchlorür, gebromte Brompropylen und auf das Trichlorhydrin, wurden folgende Resultate erhalten.

Die holländische Flüssigkeit oder das Chloräthylen, $C_4H_4Cl_2$, ist viel schwieriger vollständig zu zersetzen, als das Bromäthylen. Es giebt beim Erhitzen auf 275⁰ mit Kupfer, Wasser und Jodkalium, oder mit beiden letztern allein, eine gewisse Menge ölbildendes Gas, C_4H_4, das aber gemischt ist mit Monochloräthylen, C_4H_4Cl.

Das Chloroform, C_2HCl_3, das Bromoform, C_2HBr_3 und das Jodoform, C_2HJ_3, geben durch Zersetzung mit Zink, oder mit Kupfer, Wasser und Jodkalium, oder mit Wasser und Jodkalium ein Gasgemenge von Sumpfgas, C_2H_4, und von Wasserstoff und in den beiden letzten Fällen noch Kohlenoxyd und Kohlensäure. Zu gleicher Zeit entsteht eine geringe Menge einer gasförmigen oder sehr flüchtigen Verbindung, die von Brom absorbirt wird, deren Natur aber nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte.

Das Kohlenstoffperchlorür, C_2Cl_4, giebt beim Erhitzen mit Jodkalium, Kupfer und Wasser ein Gasgemenge von Sumpfgas, C_2H_4, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure.

Aus dem gebromten Brompropylen, $C_6H_5Br_3$, regenerirt sich beim Erhitzen mit denselben Körpern, ein Gemenge von Propylen, C_6H_6, Propylenhydrür, C_6H_8 und Kohlensäure.

Es können also die 3 Aeq. Brom, welche diese Verbindung enthält, durch 3 Aeq. Wasserstoff ersetzt werden.

Das Trichlorhydrin, $C_6H_5Cl_3$, einer der Chlorwasserstoffäther des Glycerins, isomer mit dem gechlorten Chlorpropylen, giebt beim Erhitzen mit Jodkalium, Wasser und Kupfer Propylen, C_6H_6, Propylenhydrür, C_6H_8, Wasserstoff und Kohlensäure. Man gelangt so, auf einem andern Wege, von Glycerin, $C_6H_8O_6$, ausgehend, zu den ihm entsprechenden Carbüren und kann also allen Sauerstoff entfernen, welchen das Glycerin enthält. Es genügt, allen diesen Sauerstoff in Form von Wasser austreten und dieses ersetzen zu lassen durch Chlorwasserstoffsäure:

$$C_6H_8O_6 - 6HO + 3HCl = C_6H_5Cl_3,$$

und dann den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen.

LXXXII.

Ueber die Constitution und die Formel der Oxalsäure.

Von

Ad. Wurtz.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV, (No. 26.) pag. 1306.)

Die Oxalsäure besitzt scheinbar eine so einfache Constitution, dass man sie als eine Oxydationsstufe des Kohlenstoffs betrachtet hat, welche zwischen der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd steht. Gegenwärtig wird sie meist als eine wahre organische Säure angesehen, die zweibasisch ist und 4 Aeq. C, 2 Aeq. H und 8 Aeq. O enthält. Diese letztere Ansicht findet sogar einen Beweis in der Fähigkeit der Säure, saure Salze und Doppelsalze, ähnlich wie die Weinsäure, zu bilden. Ist dies aber ihre Constitution, so muss man sich nothwendig fragen, wie entsteht diese Säure, von welchen Körpern derivirt sie und welcher

Platz ist ihr in der wissenschaftlichen Classification anzuweisen? Diese Fragen sind Gegenstand nachstehender Untersuchungen gewesen.

In den Reactionen, wo sich die Oxalsäure bildet, erscheint sie als ein zufälliges Produkt der Oxydation zusammengesetzter organischer Körper, ohne dass es uns möglich ist, die Mittelglieder zu erkennen, durch welche sie mit dem ursprünglichen Körper zusammenhängt. Ganz anders ist es z. B. bei Bildung der Essigsäure aus den Elementen des Alkohols, hier können wir Schritt für Schritt dieser Umbildung folgen und wissen, dass das Alkoholradikal sich durch Substitution in Essigsäure umbildet und dass sonst keine weitere Aenderung in der Anordnung der Moleküle stattfindet. Es kann im Allgemeinen gesagt werden, dass, so einfach und bestimmt alles bei Bildung und Zusammensetzung der einbasischen Säure ist, eben so unbekannt und dunkel die entsprechenden Punkte bei den zweibasischen Säuren sind.

Ich glaube, dass die nachfolgende Arbeit einiges Licht über diese theoretischen Fragen verbreiten, dass sie die Ableitung der Oxalsäure aufklären, ihren Platz in der Reihe und ihre Constitution und wahre Formel feststellen wird. —

Die Oxalsäure entsteht aus dem Glycol, einer Verbindung, welche ich auf synthetischem Wege entdeckte, indem ich Wasserstoff und Sauerstoff zu den Elementen des ölbildenden Gases treten liess (dies. Journ. LXIX, 111). Ich habe das Glycol als einen zweiatomischen Alkohol betrachtet, weil es mit Säuren Aether bildet, wobei jedes Atom Glycol sich mit 2 At. Säure verbindet. Bei der Oxydation bildet es sich in Oxalsäure um, wie sich der Alkohol in Essigsäure umwandelt.

Um diese Oxydation auszuführen, habe ich folgende Mittel angewendet:

1) Wenn man einige Tropfen Glycol in Berührung mit Platinschwarz bringt, so beobachtet man sofort eine der lebhaftesten Reactionen; das Platinschwarz erglüht und das Glycol verschwindet, während sich reichlich Kohlensäure entwickelt. Diese Gasentwicklung tritt noch ein, wenn

man das mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnte Glycol mit Platinschwarz mengt. Das Gemenge erhitzt sich, und wenn man es nach beendigter Reaction mit Wasser erschöpft, so erhält man nach dem Verdampfen desselben eine Spur einer festen Säure, welche mit Kalk ein lösliches Salz bildet und Silbersalze reducirt. Es sind dies die Eigenschaften der Glycolsäure.

Die unter diesen Umständen eintretende Oxydation ist zu heftig, ich habe mich deshalb anderer Mittel bedient.

2) Ungefähr 10 Grm. Glycol wurden in 4 Vol. Salpetersäure von 36° B. gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur während einiger Tage sich selbst überlassen. Nach dem Verdampfen in der Leere über Kalk blieb ein syrupartiger, stark saurer Rückstand. Derselbe wurde in Wasser zertheilt und mit Kreide gesättigt, die filtrirte Lösung nach dem Concentriren durch Alkohol gefällt, wodurch ein reichlicher Niederschlag entstand, der in kochendem Wasser wieder gelöst wurde.

Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten, indem sich daraus ein Kalksalz abscheidet in Form von Büscheln und Wärzchen, die aus sehr feinen verwebten Nadeln gebildet sind. Dieses Kalksalz wurde durch abermalige Krystallisation gereinigt. Es verlor bei 120° 22 p. C. Wasser und besteht aus:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	24,87	25,00	C_4	25,26
Wasserstoff	3,52	3,40	H_3	3,15
Sauerstoff	—	—	O_5	—
Kalk	28,93	—	CaO	29,47

entsprechend der Formel:

$$C_4H_3CaO_6,$$

d. i. diejenige des glycolsauren Kalkes.

Die Säure $C_4H_4O_6$ ist zuerst von Strecker und Socoloff als ein Oxydationsprodukt des Glycocolls oder Leimzuckers beschrieben worden. Sie ist identisch oder isomer mit der von Cloëz (dies. Journ. LV, 483) aus der Mutterlauge des Knallquecksilbers abgeschiedenen und von ihm Homolaktinsäure benannten Säure. Die Säure $C_4H_4O_6$ ist homolog der Milchsäure, $C_6H_6O_6$. Es ist möglich,

28*

dass sie, wie die Milchsäure, zwei Modificationen annehmen kann. Das untersuchte Kalksalz, welches dem milchsauren Kalk sehr ähnlich ist, scheint wegen seiner schwachen Löslichkeit in Wasser vom gewöhnlichen glycolsauren Kalk verschieden zu sein. Es bläht sich beim Glühen stark auf und seine Säure reducirt die Silbersalze so leicht, wie es von der Glycolsäure geschieht.

Wenn man den Kalk genau durch Oxalsäure ausfällt und die filtrirte Flüssigkeit zuerst im Wasserbade, dann in der Leere verdampft, so erhält man krystallisirte Glycolsäure*).

Die alkoholische Flüssigkeit, aus der sich der glycolsaure Kalk abgeschieden hat, enthält keine dem Aldehyd analoge Substanz, welche fähig gewesen wäre, mit zweifach-schwefligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung zu bilden.

3) 3 Grm. Glycol wurden während einiger Minuten mit 4 Vol. schwacher Salpetersäure gekocht. Es trat eine sehr lebhafte Reaction unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe ein und die Flüssigkeit erstarrte am andern Tage zu einer Krystallmasse. Diese Krystalle waren Oxalsäure.

4) Mit dem Monohydrat der Salpetersäure ist die Oxydation des Glycols noch heftiger. Es entwickelt sich Kohlensäure, während in der Flüssigkeit Oxalsäure und selbst eine gewisse Menge Glycolsäure gelöst bleiben.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Produkte der regelmässigen und successiven Oxydation des Glycols zwei Säuren, die Glycolsäure und die Oxalsäure sind. Die einigemal bei dieser Reaction auftretende Kohlensäure ist ein Oxydationsprodukt der Oxalsäure selbst. Folgende Formeln erklären die Beziehungen zwischen dem Glycol und ihren Oxydationsprodukten:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Glycol.}}, \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Glycolsäure.}}, \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Oxalsäure.}}.$$

*) Die von Dessaignes (dies. Journ. LXII, p. 60) durch Hydratation des Glycollids gebildete Säure ist identisch oder isomer mit der Homolactinsäure und krystallisirt ebenfalls.

Es sind dies dieselben Beziehungen, wie sie zwischen dem Alkohol und der Essigsäure vorhanden sind:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Alkohol.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure.}}.$$

Man sieht, dass sich in den zwei Fällen die Oxydationsprodukte bilden durch Substitution von Sauerstoff für eine gewisse Menge Wasserstoff des Alkoholradikals. Das Radikal des Alkohols ist das ölbildende Gas. Der Sauerstoff tritt durch Substitution in dieses Radikal ein und es bildet sich bei vollständiger Substitution Oxalsäure. Wenn der einatomische Alkohol, um sich in Essigsäure umzuwandeln, 4 Aeq. Sauerstoff erfordert, so sind für das zweiatomische Glycol 8 Aeq. zu einer entsprechenden Umbildung nöthig:

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Glycol.}} + O_8 = 4HO + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}}$$

In dieser Hinsicht kann man sagen, es ist die Oxalsäure, welche durch diese Oxydation entsteht, die Essigsäure des Glycols. Die Glycolsäure ist ein intermediäres Produkt, das durch eine weniger vorgeschrittene Oxydation entsteht.

Alle diese Versuche aber liefern den sichern Beweis für die Thatsache, dass die Oxalsäure 4 Aeq. Kohlenstoff enthält; denn sie ist ein Derivat des Glycols, das durch Synthese des ölbildenden Gases entsteht, welches 4 Aeq. Kohlenstoff enthält.

Diese Thatsachen stehen aber nicht isolirt da, es giebt noch andere organische Säuren, welche zu derselben Reihe wie die Oxalsäure gehören und welche wie diese 8 Aeq. Sauerstoff und den Kohlenstoff und den Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthalten. Es sind dies die Bernsteinsäure, Adipin-, Lipin-, Kork- und Fettsäure. Wie die Oxalsäure vom Glycol abstammt, so gehören diese bisher isolirt stehenden Säuren, welche einen höhern Platz in der Reihe einnehmen, zu den höhern Glycolen, deren Existenz ich nachgewiesen habe.

Ihr Platz im Systeme ist ihnen gegenwärtig angewiesen. Folgende Formeln drücken die Beziehungen aus

zwischen den Glycolen und den durch deren Oxydation entstehenden Säuren:

$\underbrace{C_2H_4O_4}$ Methylglycol.	$\underbrace{C_2H_2O_6}$ Kohlensäure.	
$\underbrace{C_4H_6O_4}$ Glycol.	$\underbrace{C_4H_4O_6}$ Glycolsäure.	$\underbrace{C_4H_2O_8}$ Oxalsäure.
$\underbrace{C_6H_8O_4}$ Propylglycol.	$\underbrace{C_6H_6O_6}$ Milchsäure.	$\underbrace{C_6H_4O_8}$ Unbekannte Säure.
$\underbrace{C_8H_{10}O_4}$ Butylglycol.	$\underbrace{C_8H_8O_6}$ Unbekannte Säure.	$\underbrace{C_8H_6O_8}$ Bernsteinsäure.

LXXXIII.
Ueber die Wirkung des Chlors auf Alkohol.

Von

Ad. Lieben.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV, (No. 26.) p. 1345.)

Ich beschreibe in Folgendem die Resultate meiner Untersuchungen über die durch Einwirkung von Chlor auf wässrigen Alkohol entstehende Flüssigkeit.

Zu ihrer Darstellung liess ich einen Strom von Chlorgas durch 80procentigen Alkohol streichen und trug Sorge, dass die Temperatur dabei sich nicht erhöhte. Die saure Flüssigkeit wurde mit einer Chlorcalciumlösung von mittlerer Concentration behandelt, wodurch sich die Flüssigkeit abschied; sie wurde mit Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Als Hauptprodukt erhielt ich eine zwischen 170 und 185° siedende Flüssigkeit. Durch wiederholte Destillation gereinigt stellt diese Flüssigkeit ein in Wasser unlösliches Oel dar, das einen angenehmen, aromatischen Geruch, eine Dichte von 1,1383 bei 14° besitzt, unveränderlich durch Kalilauge ist und mit leuchtender, russender, grüngesäumter Flamme verbrennt. Ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$.

Diese Formel ergiebt sich aus der Dampfdichte, die zu 6,45 gefunden wurde. Die 4 Vol. Dampf entsprechende Dampfdichte würde 6,46 sein. Nach dieser Formel sowohl, als den Umständen, unter welchen dieses Chlorprodukt entsteht, kann man es betrachten als:

$$\text{Bichloracetal} \left\{\begin{matrix} C_4H_2Cl_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Die unter 170⁰ siedenden Portionen der Flüssigkeit wurden vereinigt in der Wärme mit Kalilauge behandelt; es schied sich ein Oel ab, welches, durch fractionirte Destillation gereinigt, folgende Eigenschaften zeigte: angenehmen ätherischen Geruch, eine Dichte von 1,0195, eine Dampfdichte gleich 5,38, ihr Siedepunkt liegt zwischen 150⁰ und 160⁰. Die Zusammensetzung dieses Oeles ist:

$$C_{12}H_{13}ClO_4,$$

$$\text{d. i. Monochloracetal} \left\{\begin{matrix} C_4H_3Cl \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Es geht hieraus hervor, dass die Chlorderivate des Acetals die Hauptbestandtheile dieser Flüssigkeit sind. Ich wollte mich überzeugen, ob durch Veränderung der Umstände, unter welchen diese Körper entstehen, sich vielleicht noch analoge Produkte bilden. Zu diesem Zwecke änderte ich namentlich die Concentrationsgrade des Alkohols.

Was die Wirkung auf einen sehr concentrirten Alkohol betrifft, so wurden mir darüber von Herrn Dumas, der vor 18 Jahren hierüber Untersuchungen machte, einige Mittheilungen gemacht.

Dumas erhielt einen Körper, dessen Zusammensetzung genau mit der Formel übereinstimmt:

$$C_{12}H_{11}Cl_3O_4,$$

$$\text{d. i. diejenige des Trichloracetals} \left\{\begin{matrix} C_4HCl_3 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Lässt man das Chlor auf erwärmten und sehr verdünnten Alkohol einwirken, so erhält man bei nachheriger Destillation Aldehyd, Ameisenäther, Essigäther, Acetal und Monochloracetal. Bekanntlich hat schon Stass das Acetal unter den Produkten der Einwirkung von Chlor auf Alkohol

nachgewiesen. Der saure Rückstand enthält, ausser Chlorwasserstoffsäure, eine geringe Menge einer nicht flüchtigen Säure, welche mir Glycolsäure zu sein scheint.

Man erhält demnach bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol ausser Aldehyd noch Acetal, und in dem Maasse, als die Concentration des Alkohols gesteigert wird, mehr und mehr chlorhaltige Derivate des Acetals.

Die Entstehung dieser Chlorprodukte und endlich diejenige des Chlorals erfolgt nach einer gewissen Progression, welche durch folgende Gleichungen dargestellt wird:

$C_4H_6O_2 + 2Cl = 2HCl + C_4H_4O_2$ Aldehyd,
$C_4H_4O_3 + 2C_4H_6O_2 = 2HO + C_{12}H_{14}O_4$ Acetal,
$C_{12}H_{14}O_4 + 2Cl = HCl + C_{12}H_{13}ClO_4$ Monochloracetal,
$C_{12}H_{13}ClO_4 + 2Cl = HCl + C_{12}H_{12}Cl_2O_4$ Bichloracetal,
$C_{12}H_{12}Cl_2O_4 + 2Cl = HCl + C_{12}H_{11}Cl_3O_4$ Trichloracetal,
$C_{12}H_{11}Cl_3O_4 + 2HCl = 2HO + 2C_4H_5Cl + C_4HCl_3O_2$ Chloral.

Es ist zu bemerken, dass zwischen dem Trichloracetal und dem Chloral dieselbe Beziehung stattfindet, wie zwischen dem Acetal und dem Aldehyd.

Diese Untersuchungen sind im Laboratorium des Hrn. Wurtz ausgeführt worden.

LXXXIV.
Ueber Ilixanthin und Ilexsäure.

In den Blättern von *Ilex aquifol.*, welche im Monat August gepflückt wurden, hat Dr. F. Moldenhauer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 346) einen gelben Farbstoff und eine Säure gefunden, von denen er ersteren Ilixanthin, letztere Ilexsäure nennt.

Ilixanthin scheidet sich in blassgelben Nadeln aus, die unlöslich in Aether, löslich in Alkohol sind, fast gar nicht in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Wasser sich lösen. Die wässrige Lösung ist gelb, wird durch kaustische und kohlensaure Alkalien orangefarbig, und durch neu-

trales und basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt, der gelbe Niederschlag löst sich in Essigsäure fast farblos. Kupfersalze und Eisenoxydulsalze verändern die Lösung nicht, Eisenchlorid färbt sie grün, Schwefelsäure entfärbt sie beinahe, lässt aber nach einigem Kochen den Farbstoff krystallinisch ausfallen. Concentrirte Salzsäure löst namentlich warm das Ilixanthin mit gelber Farbe. Thonerde- und Eisenbeizen schlagen in Zeugen den Farbstoff mit der Farbe des Quercitrins nieder und vielleicht kann der Absud der Blätter von *Ilex* im Grossen zum Gelbfärben gebraucht werden. Die Analyse des Ilixanthins gab in 100 Th.:

C	50,39
H	5,64
O	43,97

und daraus lässt sich die Formel $C_{17}H_{11}O_{11}$ oder $C_{34}H_{22}O_{22}$ berechnen, indessen existirt keine anderweitige Controle für die Richtigkeit dieses Atomgewichts.

Die Darstellung des Ilixanthins geschah auf folgende Art: Man zog die Blätter von *Ilex* mit 80procentigem Weingeist aus, destillirte den Alkohol ab und liess den filtrirten Rückstand mehre Tage stehen. Dabei schieden sich krystallinische Körner des Farbstoffs aus, die mit Aether vom Chlorophyl befreit und aus Alkohol und zuletzt aus Wasser umkrystallisirt wurden. Unter dem Mikroskop erwiesen sich die Krystalle als gleichartig.

Die Ilexsäure fand der Verf. in einer wässrigen Abkochung von 4 Pfund Blättern, die er Behufs der Untersuchung auf Theïn gemacht hatte. Die mit Bleiessig versetzte, vom Niederschlag abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff bleifrei gemachte Lösung gab einen dunkel gefärbten Syrup, der nach Verdünnung und Behandlung mit Bleioxydhydrat, darnach mit Schwefelwasserstoff, beim Verdampfen einen zuckerreichen Syrup lieferte. Aus diesem schieden sich nach mehren Tagen kleine Krystallblättchen aus, welche das Kalksalz der Ilexsäure waren. Eine Analyse konnte wegen zu geringer Menge nicht ausgeführt werden, nur eine Kalkbestimmung; diese betrug 18 p. C.

Das Kalksalz war leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und gab keine Niederschläge mit neutralen Salzen des Silbers, Kupfers, Eisens, Mangans und Zinks, dagegen mit Zinnchlorür und neutralem, so wie basischessigsaurem Bleioxyd. In grossem Ueberschuss des Fällungsmittels lösten sich die Bleisalze wieder auf. Durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt man eine farblose Säure, aus welcher das Barytsalz dargestellt wurde, welches gummiartig eintrocknete. Die Säure schmeckte angenehm sauer, ungefähr wie Aepfelsäure. —

Das durch Bleiessig in dem wässrigen Auszug der Blätter Gefällte enthielt Phosphorsäure, Schwefelsäure, Ilexsäure und Ilixanthin.

Die im Januar gepflückten Blätter der Steineiche enthalten kaum Spuren von Ilixanthin, aber mehr Ilexsäure. Dagegen ist letztere mit so viel gummiartigen Stoffen vermengt, dass sie sich kaum rein darstellen lässt. —

Aus dem weingeistigen Auszug der im August gesammelten Blätter lässt sich auch der Bitterstoff Ilicin gewinnen, wenn die vom Alkohol befreite braune Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, der ausgewaschene gelbe Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, ausgekocht, heiss filtrirt und dann das rückständige Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen wird.

Der Bitterstoff befindet sich alsdann in der dunkelgelbbraunen weingeistigen Lösung.

LXXXV.

Notizen.

1) *Ueber die Borsäurefumarolen in Toscana.*

Die Fumarolendämpfe, deren Analyse früher (s. dies. Journ. LXIX, 266) mitgetheilt ist, entströmen Kalklagern, deren Bestandtheile C. Schmidt näher untersucht hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 190).

Das Lager in der Thalsohle von Monte Cerboli besteht aus einem harten hellgrauen Fucoïdenkalk (nach Meneghini und Savi), der weiterhin mit grauem feinkörnigen Mergelsandstein (Macigno) wechsellagert und im Thal der Cecina von jüngsttertiären Schichten bedeckt ist, in denen sich Gyps- und Steinsalzlager finden. Daher strömen die Fumarolen bei Monte Cerboli aus eocenen, die bei Lustigneno aus miocenen Kalken. Auf dem Wege von Monte Cerboli nach Pomarance ist das Kalklager von zwei Serpentinmassen durchsetzt, die nur etwa $^1/_4$ Stunde von einander entfernt sind.

Der Verf. hat zu den Analysen gewählt:

I. Kalk unmittelbar neben den Fumarolen von Monte Cerboli, hellgrau, dicht, sehr feinkörnig, muschligen Bruchs und mit Kalkspathadern nach allen Richtungen durchzogen. Spec. Gewicht 2,6245 bei $+18^0$ C.

II. Kalk aus dem Steinbruch, etwa 500 Schritte oberhalb Mte. Cerboli, näher an dem Serpentin, dunkelgrau, sonst wie I. Spec. Gewicht 2,6675 bei 18^0 C.

III. Serpentin, ungefähr 3000 Fuss von Mte. Cerboli entfernt, etwas verwittert, hellgrün, leicht zerreiblich, untermischt mit pistaziengrünen Krystallen (Pikrolith). Spec. Gewicht 2,5569 bei 18^0 C.

IV. Serpentin, ungefähr 6000 Fuss von Mte. Cerboli entfernt, dunkelolivengrün, unverwittert, mit Krystallen von Pikrolith. Spec. Gewicht 2,5867.

Die Ergebnisse der Analysen des lufttrocknen Materials sind folgende:

	I.	II.		III.	IV.
Kohlens. Kalk	69,20	66,57	Kohlensäure	1,01	Spur
„ Magnesia	0,18	1,22	Kalkerde	2,77	0,80
Kieselsäure	26,06	24,44		35,67	37,94
Thonerde	0,95	2,17		2,57	0,96
Eisenoxyd	0,71	2,05		5,68	4,75
Eisenoxydul	0,35	0,86		4,39	3,99
Manganoxydul	0,08	0,35		0,20	0,23
Magnesia	1,45	1,15		30,95	36,69
Natron	0,11	0,19		0,25	0,14
Kali	0,36	0,21		0,19	0,09
Wasser und Org.	0,55	0,79		15,79	14,50
Spuren von Cl, $\dddot{B}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$		Spuren		Spuren	Spuren
			Chromoxyd	0,47	0,33
			Kupferoxyd	0,18	0,21
	100,00	100,00		100,12	99,91

Die Analyse sämmtlicher Gesteine geschah durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, worin auch die Serpentine sich zersetzten, Ausfällung nach der gewöhnlichen Methode mit Ammoniak, Scheidung des Eisens, Mangans und Thonerde von der Magnesia im Ammoniakniederschlag vermittelst Weinsäure, Schwefelammonium und Ammoniak in der salzsauren Lösung und die Trennung der Magnesia von den Alkalien durch essigsauren Baryt. Der in Salzsäure unlösliche Bestandtheil wurde mit Flusssäure zersetzt. Die Anwesenheit des Eisenoxyduls ermittelte man in einer besondern Probe, welche im Kohlensäurestrom mit heisser Salzsäure gelöst und mit übermangansaurem Kali titrirt wurde, wodurch sich der Gehalt des vorhandenen Eisenoxyds ergab. Bei den Serpentinen geschah die Trennung der Magnesia von den Alkalien mittelst Quecksilberoxyds, die Bestimmung des Chromoxyds in dem mit Salpeter geglühten Ammoniakniederschlag durch salpetersaures Quecksilberoxydul und die Ausscheidung des Kupfers mittelst Schwefelwasserstoff. In einer grössern Menge mit Schwefelsäure zersetzten Materials ermittelte man die Borsäure durch Curcumapapier, die Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak und das Chlor durch Silbersalz.

Die Ungleichheit in der Zusammensetzung der beiden Kalksteine sucht der Verf. in der grössern Beimengung

von zertrümmerten Dioriten, Euphotiden und Diallag-Ophiolithen in dem Lager II. Der benachbarte Serpentin hat keinen Antheil an diesen Beimengungen, da dieselben sich verhältnissmässig zu wenig in Salzsäure zersetzen, was aus dem geringen Magnesiagehalt der Lösung ersichtlich ist, und der Wassergehalt der Kalklager nicht einem Serpentingehalt entspricht.

Die beiden Serpentine sind zwar einander ähnlich, zeigen aber doch Verschiedenheiten, namentlich im Gehalt an Kohlensäure und den Sesquioxyden. Der Serpentin IV. ist der reinste und besteht fast blos aus Pikrolith. Die unverwitterten Krystallfragmente von III. enthielten etwa 5 p. C. eines labradorähnlichen Minerals und etwas kohlensauren Kalk beigemengt. Beide verlieren den grössten Theil ihres Wassers erst jenseit 300° C.

---

2) *Ueber neue Siliciumverbindungen*

theilen Wöhler und Buff (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 26) p. 1344) in einem Briefe an Pelouze folgende weitere Beobachtungen mit:

Nach frühern Mittheilungen*) entwickelt sich bei Anwendung von siliciumhaltigen Aluminiumelektroden am positiven Pole ein selbstentzündliches Gas, wenn man den Strom durch Chlornatriumlösung treten lässt. Dieses Gas ist Siliciumwasserstoff, es verbrennt mit weisser glänzender Flamme unter Bildung eines weissen Rauches von Kieselsäure. Hält man in die Flamme ein Porcellanstück, so erhält man auf diesem braune Flecken von amorphem Silicium.

Es setzt beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre einen Spiegel von braunem amorphen Silicium ab. Das Gas entzündet sich auch, wenn es mit Chlorgas gemischt wird. Wir können bis jetzt die Bildung dieses Körpers nicht erklären, sie ist insofern räthselhaft, als sie am positiven Pole stattfindet, während sich am negativen

*) Dies. Journ. LXXI, 179.

Wasserstoff entwickelt, eben so wenig konnten wir seine quantitative Zusammensetzung ermitteln, da es immer mit freiem Wasserstoff gemengt ist. Es scheint jedoch nach unsern Versuchen ein gleiches Volumen Wasserstoff zu enthalten.

Ausserdem haben wir gefunden, dass sich der Siliciumwasserstoff auch bildet, wenn man gewöhnliches Aluminium, das immer Silicium enthält, in Chlorwasserstoffsäure auflöst; es ist in diesem Falle aber mit einem solchen Ueberschuss von freiem Wasserstoff gemengt, dass es sich nicht an der Luft entzündet.

Die Versuche, welche wir zur Bestimmung der Zusammensetzung des neuen Oxyds und des neuen Chlorürs gemacht haben, ergaben noch keine genügenden Resultate. Die meisten erhaltenen Zahlen führen zu der Formel Si_2O_5 und Si_2Cl_5. Eine solche Zusammensetzung erscheint aber nicht wahrscheinlich und wir glauben bisher nur Gemenge analysirt zu haben.

Jedoch steht fest, dass das weisse Oxyd, welches durch Zersetzung des Chlorürs mit Wasser entsteht, ein Hydrat ist, das sein Wasser noch nicht bei 300° verliert. Bis zur Rothgluth erhitzt fängt es Feuer und entwickelt Wasserstoff, welcher sich entzündet. Lässt man das neue Chlorür durch eine glühende Röhre streichen, so zersetzt es sich in Chlorür, $SiCl_3$, und giebt einen braunen Spiegel von amorphem Silicium.

Wir haben auch das entsprechende Bromür und Jodür dargestellt, indem wir über rothglühendes Silicium einen Strom von Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffgas streichen liessen. Das Bromür ist eine rauchende, sehr flüchtige Flüssigkeit; das Jodür ein fester, dunkelrother Körper, der sehr schmelzbar und flüchtig ist und an feuchter Luft sich unter Entwicklung von Jodwasserstoffsäure in weisses Oxyd umwandelt.

3) *Darstellung des Siliciums.*

Die Gewinnungsmethode des krystallisirten Siliciums (s. dies. Journ. LXVII, p. 362) verbessert Wöhler dahin (Ann. der Chem. und Pharm. CII, pag. 382), dass man der Bereitung des Kieselfluornatriums sich ganz überheben kann.

Man schmilzt Aluminium mit seinem fünffachen Gewicht gepulverten Wasserglases und dem zehnfachen Gewicht Kryolith in einem hessischen Tiegel und erhält die Masse $^1/_2$ Stunde lang im Fluss. Das Wasserglas wird zuvor mit dem Kryolith innig gemengt und das Aluminium in die Mitte des Gemisches gelegt.

Die Oberfläche der so erhaltenen, mit Silicium gesättigten Reguli ist mit glänzenden, 3—6seitigen Tafeln von Silicium bedeckt und da der Regulus noch viel freies Aluminium enthält, ist es zweckmässig, ihn glühend in kaltes Wasser zu werfen; dabei fliesst ungefähr das halbe Volum Aluminium aus und die Wände der leeren Kugel sind mit zackig krystallinischem Silicium überzogen, von welchem der Rest des Aluminiums nun durch Salzsäure ausgezogen wird.

---

4) *Vanadin im Gelbbleierz.*

Bei der Darstellung der Molybdänsäure nach Elber's Methode (s. dies. Journ. LVII, 479) wurde nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 383) die Anwesenheit von Vanadin beobachtet.

Die mit überschüssiger Salpetersäure verdunstete Lösung des molybdänsauren Natrons hinterliess eine rothgelbe Masse, welche mit Wasser eine tief gelbe Lösung gab. Diese wurde mit Schwefelkalium gekocht, durch Salzsäure zersetzt und das Schwefelmetall vollständig geröstet und dann mit Ammoniak behandelt. Als nun in die ammoniakalische Lösung ein Stück Salmiak

gestellt wurde, schied sich allmählich vanadinsaures Ammoniak aus, welches erhitzt schmolz und dunkelroth krystallinisch erkaltete.

---

5) *Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff.*

Es ist bekannt, dass mit salpetriger Säure behaftete Salpetersäure durch Schwefelwasserstoffgas selbst bei 0° zersetzt wird, indem sich Schwefel ausscheidet, Stickoxyd entweicht und Schwefelsäure und Ammoniak gelöst sind. Dr. R. Kemper hat nun untersucht, ob diese Zersetzung auch in solcher Salpetersäure stattfindet, die frei von salpetriger Säure ist (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, p. 342). Die Versuche lehrten, dass reine Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. weder bei tiefer Temperatur noch im directen Sonnenlicht zerlegt wird, wenn Luft nicht Zutritt hat. Sobald aber letzteres stattfindet und eine mässige Wärme vorhanden ist, bilden sich rothe Dämpfe und zuletzt ist keine Spur Salpetersäure mehr in der Flüssigkeit. Es hatten sich aus 1 Unze jener Salpetersäure 4,85 Grm. Schwefel abgeschieden und 6,89 Grm. Schwefelsäure nebst 0,94 Grm. Ammoniak gelöst, d. i. ungefähr 3 At. S auf 2 At. $\dddot{S}$. Dass die zerlegende Einwirkung nur auf Rechnung der durch die Luft entstandenen niedrigen Oxydationsstufe des Stickstoffs komme, bewies die Beständigkeit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Salpetersäure, die bei + 2° R. und bei + 20° R. lange Zeit unter Abschluss der Luft sich unzersetzt erhielt, aber bei letzterer Temperatur und Luftzutritt sogleich sich zerlegte. Es bestand das dabei entweichende farblose Gas aus etwa $^2/_3$ Vol. Stickoxyd und aus einem nicht brennbaren Gase, welches entweder Stickstoff oder Stickoxydul war.

LXXXVI.
Ueber das Verhalten des Chlors zum Molybdän.

Von

C. W. Blomstrand.

(Im Auszuge aus einer akad. Abhandl.: *Chlorens förhållande till Molybden*. Lund 1855.)

In den „Beiträgen zur Kenntniss des Molybdäns" (Pogg. Ann. VI, 331. *Kongl. Wetenskaps Akad. Handl.* 1825 sid. 145) theilt uns Berzelius auch über die Chlorverbindungen dieses Metalls fast alles mit, was wir noch in den chemischen Handbüchern über diesen Gegenstand angeführt finden. Seine Beschreibung betreffend kann ich also auf diese hinweisen. Ohne eine der drei Verbindungen zu analysiren, bestimmte er ihre Zusammensetzung nur nach der Analogie mit den entsprechenden Oxyden und nimmt also die Formeln MoCl, $MoCl_2$ und $MoCl_3$ an. Später fand H. Rose (Pogg. Ann. XL, 399), dass die für Superchlorid gehaltene Verbindung ein aus diesem und der Säure zusammengesetzter Körper sei. Gegenwärtig nimmt man also drei Chlorverbindungen des Molybdäns an: das Chlorür MoCl, das Chlorid $MoCl_2$ und das Biacisuperchlorid $MoCl_3 + 2MoO_3$.

Die Analysen, wodurch Rose die wahre Natur des genannten Acichlorürs ermittelte, waren, so weit mir bekannt ist, die ersten und nebst der von Svanberg und Struve („Ueber einige Verbindungen und über das Atomgewicht des Molybdäns" dies. Journ. XLIV, 314) über dieselbe Verbindung angestellten bisher die einzigen, wodurch unsere Kenntnisse über das Verhalten des Chlors zum Molybdän bestätigt worden sind.

Dass sich das Molybdän in mehr als drei Verhältnissen mit Chlor verbinden kann, geht schon aus den Untersuchungen der letztgenannten Chemiker wenigstens als wahrscheinlich hervor. Als dieselben nämlich, um wegen

der Atomgewichtsbestimmung das Chlorid darzustellen, über ein Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle Chlor leiteten, erhielten sie nicht weniger als vier verschiedene Sublimate, welche sie folgendermaassen beschreiben: A war gewöhnliches Biacichlorid; B dunkelbraunglänzend, mit Wasser eine blaue Lösung gebend, wurde als das Chlorür von Berzelius angenommen; C auf den vor dem Gemenge angebrachten Kohlenstücken selbst aufgelagert, veränderte sich nicht an der Luft und ward von Alkalien nur sehr wenig und langsam angegriffen; von schwarzer Farbe, unlöslich in Wasser; D, die Röhre ihrer ganzen Länge nach als gelbliche krystallinische Kruste bedeckend, war sehr schwer flüchtig, leicht löslich in Wasser; die Lösung wurde nach und nach blau und durch Ammoniak nicht gefällt.

Dem Gegenstande wohl etwas näher tretend, aber noch nicht genügend die verwickelten Verhältnisse aufklärend, liefert uns die Abhandlung von C. F. Keyser (*Bidrag till Kannedom om Molybden.* Upsala 1851) zum Theil sehr abweichende Angaben über die Ergebnisse der Einwirkung des Chlors auf das mit Kohle gemengte Molybdänoxyd. In einer Menge nach der Methode von Svanberg und Struve ausgeführter Versuche beobachtete der Verfasser 6 besondere Sublimate, wovon das erste, am meisten flüchtige a als vorzüglich aus Chlorsilicium bestehend erkannt wurde. Von den übrigen sagt der Verf. hauptsächlich folgendes: b war Biacichlorid, kaum mehr als Spur; c eine schmutzig gelbbraune, in deutlichen Krystallschuppen auftretende Verbindung, die sich mit blauer Farbe vollständig in Wasser löste, höchstens einige Milligrm.; d ein braunrother Körper, nur zum Theil in Wasser löslich, als das Chlorür von Berzelius angenommen; e eine schwarze, oft schön krystallisirende Verbindung, die sich auch wie die vorige theilweise in Wasser löste, einen ganz gleichen Rückstand (von Chlorür) hinterlassend; die Lösung von braungelber Farbe enthielt aber deutlich Berzelius' Chlorür; schliesslich f eine lichtgelbe, sehr schwerflüchtige, in Luft und Wasser unveränderliche Verbindung, nur einige Male wahrgenommen.

Der kleinen Mengen, worin die Mehrzahl dieser Verbindungen erhalten wurde und der Schwierigkeit wegen, sie scharf von einander zu trennen, wurde keine quantitativ, die meisten nicht einmal qualitativ näher bestimmt. Ausser den schon vorher bekannten glaubt sich doch der Verf. auch die vorletzte e als chemisch selbstständig und in Rücksicht ihrer Zusammensetzung bestimmbar anzunehmen berechtigt. Aus dem Verhalten dieser Verbindung zu Wasser, wovon sie in Chlorür und Chlorid gespaltet zu werden scheint, schliesst er nämlich, dass sie eine Doppelverbindung von den beiden einfachen Chloriden nach der Formel Mo_2Cl_3 ($MoCl$, $MoCl_2$) zusammengesetzt sei.

Dem Angeführten zufolge kann man wohl unbedingt den Hrn. Svanberg und Struve beistimmen, wenn sie ihre Mittheilungen über die Chlorverbindungen des Molybdäns mit der Aussage beschliessen, „dass wir dieselben nur sehr wenig kennen und dass dieser Gegenstand einer gründlichen Untersuchung bedarf."

Als Material zu meinen Untersuchungen diente das Molybdänbleierz von Garmisch bei Partenkirchen in Bayern. Von den verschiedenen Methoden zur Aufschliessung dieses Minerals wurde theils die von Elbers mittelst Schwefelsäure, theils die ältere durch Glühen mit Schwefel und verkohltem Weinstein mit dem besten Erfolge angewandt.

Schon aus dem Vorhergehenden ergiebt sich deutlich, dass die richtige Bestimmung der Molybdänchloride keine leichte Aufgabe ist. Die Mannigfaltigkeit der hierzu gehörigen Verbindungen bei den sehr wenig abweichenden, oft ganz gleichen Bereitungsmethoden, wodurch die vollständige Trennung immer erschwert, manchmal ganz verhindert wird, die meistens äusserst leichte Zersetzbarkeit derselben, so dass bei einigen schon die zur Abwägung nöthige Zeit hinreichend ist, um eine etwaige Veränderung des Präparates zu veranlassen, die zuweilen täuschende Gleichheit im äusseren Ansehen, Flüchtigkeit oder Verhalten zu Reactionsmitteln; Alles dies sind Schwierigkeiten,

die nicht leicht zu überwinden waren. Dazu kommen noch die Unannehmlichkeiten bei der analytischen Bestimmung des Molybdäns wegen des grossen Mangels an unlöslichen und feuerbeständigen Verbindungen. Die einzig anwendbare Methode fand sich in der gewiss sehr umständlichen, welche H. Rose angiebt, nämlich mittelst Behandeln mit Schwefelammonium, Glühen des Schwefelmolybdäns in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Berechnen des Gehaltes an Metall aus dem so erhaltenen Zweifach-Schwefelmolybdän. Auch die unmittelbare Bestimmung des Chlors geschah nicht ohne Schwierigkeiten wegen der Fällung von molybdänsaurem Silberoxyd neben dem Chlorsilber. Ich musste mich daher des von Svanberg bei der Analyse des Biacichlorids angewandten Ausweges bedienen, d. h. das Gefällte mehrere Male in kaustischem Ammoniak auflösen, bis es vollkommen das eigenthümliche Aussehen des Chlorsilbers angenommen hatte, besonders bis die durchgehende saure Flüssigkeit nicht länger durch Blutlaugensalz, das empfindlichste Reagens auf Molybdänsäure, gefärbt wurde.

Die leicht zersetzbaren Verbindungen wurden alle in der Röhre, worin sie sublimirt waren, gewogen; das eine Ende war vor der Lampe zugeblasen, das andere im Durchschnitt über dem verengten Theile offen.

Beim Berechnen der Analysen benutzte ich für das Molybdän die von Svanberg und Struve in der oben citirten Abhandlung festgestellte Zahl 575,829. (Dass in Weber's Atomgewichts-Tabellen, Braunschweig 1852, immer 574,829 sich findet, kann nur aus einem Schreibfehler herrühren.) Den Schwefel setzte ich nach Erdmann und Marchand gleich 200, übrigens die genannten Tabellen zu Grunde legend.

Dieses vorausgeschickt, schreite ich zur näheren Beschreibung der von mir untersuchten Molybdänverbindungen, dabei in grösster Kürze mich fassend, indem ich im Speciellen auf die Abhandlung hinweise.

A. Einfache Chlorverbindungen.

1. Molybdänsesquichlorür, Mo_2Cl_3.

(*Kupferrothes, unschmelzbares Chlormolybdän.*)

Das Molybdänchlorür von Berzelius wird dargestellt: a) nach der Angabe des genannten Verfassers durch Leiten des Gases von Molybdänchlorid über erhitztes Metall, welche Methode ich jedoch darin mangelhaft finde, dass man keine Bürgschaft für die vollkommene Sättigung des Molybdäns hat. Wenigstens fand ich niemals das erhaltene Produkt in der ganzen Masse homogen gefärbt. Dazu kommt die Schwierigkeit, das Metall rein zu erhalten. Das Material zur Analyse habe ich also immer nach einer der folgenden Methoden dargestellt. b) Durch Reduciren des Chlorids mittelst Wasserstoff, also nach der Darstellungsweise des Chromchlorürs. Dass neuerlichst Wöhler (dies. Journ. LXV, 509) dieses Verfahren zur Bereitung des metallischen Molybdäns empfiehlt, verhindert nicht die Richtigkeit meiner Vorschrift, da das Chlorür auch der Einwirkung von Wasserstoff gut widersteht, wenn man nur keine stärkere Hitze zulässt, als die von einer einfachen Spirituslampe, welche man ausserdem hin und her bewegt, hervorgebrachte. Am einfachsten erreicht man indess das gewünschte Resultat c) durch blosses Erhitzen des Chlorürs in einer ganz indifferenten Atmosphäre, indem man es unter Durchleiten z. B. von luftfreier Kohlensäure über einen sehr stark erhitzten Theil von der Röhre hintreibt, wobei sich allmählich eine dicke Kruste von völlig gleichförmigem, oft deutlich krystallinischem Chlorür fast unmittelbar hinter der Flamme absetzt. Durch wiederholtes Erhitzen kann man so das ganze Chlorid in Chlorür umwandeln, doch nur, wenn jenes von den leicht sich einmengenden Acichloriden befreit und eben so die Bildung derselben durch vollständiges Abschliessen der Luft verhindert ist. Natürlich ist übrigens, dass bei Vorhandensein einer kleinen Menge von metallischem Molybdän die Einwirkung der Hitze sehr erleichtert wird. Die fragliche Methode wird dadurch nur eine Abänderung der-

jenigen von Berzelius, doch von den Fehlerquellen derselben befreit, da man das Chlorür, welches zum Theil auf Kosten des Metalls gebildet wird, sublimirt erhält.

Die Eigenschaften des Chlorürs sind im Hauptsächlichsten, wie sie Berzelius angegeben hat. Die verschiedenen Darstellungsweisen bewirken nur eine Veränderung des äusseren Ansehens, indem es bei Anwendung von Metall als hart zusammengebackene amorphe Masse, mittelst Wasserstoff bereitet in dünnen, leicht abzuschälenden Häutchen, durch blosses Erhitzen hervorgebracht als halbkrystallinische, zuweilen von Afterkrystallen nach Chlorid zusammengewebte Kruste auftritt. Die Farbe ist immer ein mehr oder minder dunkles Kupferroth.

Besonders zeichnet sich das Chlorür durch seine Unlöslichkeit aus, da weder Wasser noch Salzsäure, ohne anhaltende Mitwirkung der Luft, dasselbe auflösen. Die schwach rosenrothe Färbung, welche die wässrige Flüssigkeit gewöhnlich annimmt, rührt vorzüglich von mechanisch aufgeschlemmtem, höchst fein vertheilten, festen Chlorür her, da sie beim Filtriren meistens ganz verschwindet. Auch als sich die Färbung erhielt, fand sich so wenig aufgelöst, dass Silbersalz keine sichtbare Trübung, nur nach längerem Stehen eine sehr geringe Fällung von einem dunkelbraunrothen Körper hervorrief. Alkalien bewirken vollständige Abscheidung von schwarzem Hydrat, das Ammoniak ohne Erhitzen erst nach längerer Zeit.

Das Chlorür ist äusserst schwer flüchtig und lässt kaum ein wiederholtes Sublimiren zu. Das von Berzelius genannte dunkelgrüne, in Wasser lösliche, also zur anderen Modification gehörige Sublimat, das beim Erhitzen in luftleerem Raum erhalten wurde, ist niemals bei meinen Versuchen vorgekommen. Möglicherweise war es nichts als Chlorid, welches ich immer bei wiederholten Versuchen, das Chlorür in Kohlensäure zu sublimiren, neben einem geringen Rückstand von einem gelbweissen, nicht flüchtigen, wie es scheint molybdänsäurehaltigen Körper angetroffen habe. —

Zu Berzelius' Beschreibung von der schwarzen, löslichen, auf nassem Wege darzustellenden Modification des

Chlorürs habe ich nichts beizufügen. Nur möchte ich, in Rücksicht des zur Darstellung der Chlorverbindung nöthigen Hydrats bemerken, dass es sich ohne die geringste Beeinträchtigung seiner Reinheit auch mittelst Zink sehr leicht darstellen lässt, wenn man nur statt Ammoniak Salzsäure in kleiner Menge zum Waschwasser fügt, wodurch das Zinkoxyd, wenn auch mit einigem Verlust von Molybdän, vollständig abgeschieden wird. Die Anwendung des theuren Kaliumamalgams kann also vermieden werden.

Dass übrigens das rothe unlösliche Chlorür mit dem in Rede stehenden identisch sei, kann aus der völligen Uebereinstimmung der entsprechenden Oxydhydrate ohne Bedenken gefolgert werden, da sich beide in Salzsäure zu ebenderselben, beim Abdampfen zur Trockniss amorphen, dunkelschwarzbraunen, zähen Masse auflösen.

Die Analysen vom rothen Chlorür wurden so ausgeführt, dass ich nach Aufschliessen entweder durch Kochen mit Alkali oder auf trocknem Wege mittelst kohlensaurem Kali-Natron, in dem so erhaltenen alkalischen Chloride auf gewöhnliche Weise das Chlor bestimmte. Sie weisen alle auf eine Zusammensetzung hin, die von der bisher angenommenen bedeutend abweicht, indem ihnen zufolge die Formel MoCl gegen Mo_2Cl_3 und also auch der Name Chlorür gegen Sesquichlorür ausgetauscht werden muss.

Sie ergaben nämlich folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4
Mo =	—	—	—	—
Cl =	51,621	52,113	52,046	52,153

Die Formel Mo_2Cl_3 giebt:

2Mo =	1151,658	46,410
3Cl =	1329,840	53,590
	2481,498	100,000

während MoCl erfordert:

Mo =	575,829	56,503
Cl =	443,280	43,497
	1019,109	100,000

Eine besondere Wichtigkeit erlangt die Ermittelung dieses Verhältnisses, weil daraus die Folgerung gezogen werden kann, dass man auch die entsprechende Sauerstoff-

verbindung vorher unrichtig als einatomiges Oxyd vorausgesetzt habe. Die Identität des direct aus dem Chlorür und des durch Reduciren mittelst Zink erhaltenen Hydrates ist vorher nachgewiesen. Beide müssen also, dem Mo_2Cl_3 entsprechend, als dem *Sesquioxydul*, Mo_2O_3, zugehörig angesehen werden. Dass Berzelius selbst die wahre Zusammensetzung des Oxydes in Zweifel gezogen habe, leuchtet aus seinen eigenen Worten hinreichend ein (l. c. S. 163): „Einige Versuche, den Sauerstoffgehalt dieses Oxyduls genau zu bestimmen, haben kein genügendes Resultat gegeben; sie sind aber auch nicht hinreichend variirt.“ Dagegen ist das Oxyd vollständig bestimmt. Ausserdem finden wir wirklich das Sesquioxydul sowohl auf andere Weise dargestellt, als auch als solches analytisch bestimmt. Denn ohne Zweifel war es das nämliche Sesquioxydul, welches Svanberg und Struve beim Reduciren der Molybdänsäure mittelst Wasserstoff bei der stärksten und sehr lange anhaltenden Hitze einer doppelten Spirituslampe erhielten. Als sich das Gewicht nach 9 Stunden constant erwies, fanden sie das Produkt nach der Formel Mo_2O_3 zusammengesetzt, obwohl sie es der herrschenden Ansicht zufolge als Doppelverbindung von MoO und MoO_2 annahmen.

Zur Bestätigung habe ich eine vorläufige Analyse des mittelst Zink bereiteten schwarzen Hydrates angestellt.

0,223 Grm., in Wasserstoff bei 100° getrocknet, lieferte beim Glühen in demselben Gase 0,179 Grm. wasserfreies Oxyd, und hiervon 0,171 Grm. nach Oxydiren mit NO_5 0,197 Grm. gelinde geglühte Molybdänsäure. Dies entspricht am besten der Formel Mo_2O_3, denn darnach berechnet muss die genannte Menge von wasserfreiem Oxyd 0,206 MoO_3 geben, nach der Formel MoO dagegen 0,221 Grm., wovon das Gefundene allzusehr abweicht.

Der Glühverlust 0,044 Grm. entspricht 19,731 Grm. Wasser. Wenn auf 1 Aeq. Mo_2O_3 3 Aeq. Wasser angenommen werden, ergiebt sich ein Wassergehalt von 18,864 Grm., weshalb also die Zusammensetzung des schwarzen Hydrates durch die Formel $Mo_2O_3,3HO$ mit aller Wahrscheinlichkeit ausgedrückt werden kann.

2. Molybdänchlorid $MoCl_2$.

(*Jodgraues, ziemlich schwer schmelzendes Chlormolybdän.*)

Zur Darstellung des Chlorides können angewandt werden: a) das Metall, b) ein Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle, c) das Zweifach - Schwefelmolybdän, in allen Fällen bei Ueberleiten von Chlorgas in erhöhter Temperatur. Berzelius führt nur die erste Methode an, und gewiss bietet das metallische Molybdän besondere Vortheile dar, wenn man es nur rein besitzt. Es gelingt aber höchst schwer, die Molybdänoxyde durch Wasserstoff vollständig zu reduciren. (Ich erinnere nur, dass Svanb. und Str. die von Berz. empfohlene und beim Wolfram wohl anwendbare Methode, das Atomgewicht des Metalls durch Reduction der Säure zu bestimmen, wegen der genannten Schwierigkeiten gänzlich verliessen.) Hält aber das Metall noch Sauerstoff zurück, so werden nimmermehr die Acichloride ausbleiben. Die Methode mittelst des Oxyds und Kohle ist nur darin minder gut, dass sie eine sehr starke Hitze erfordert, da anders die Einwirkung wohl äusserst leicht stattfindet, aber ganz andere Produkte (die nämlichen Acichloride) zur Folge hat. Das Bisulfuret ist dagegen leicht sauerstofffrei darzustellen (z. B. durch Glühen von Dreifach-Schwefelmolybdän in Wasserstoff- oder noch besser in Schwefelwasserstoffgas), die Reaction erfolgt bei geringer Hitze, nur wenig höher als die beim Metall nöthige, und der gleichzeitig sich bildende Chlorschwefel lässt sich sehr leicht entfernen.

Nach der Angabe von Berz. sind die Krystalle des Chlorids meistens schwarzgrau, dem Jod völlig ähnlich, doch tritt es zuweilen, z. B. beim Sublimiren in Kohlensäure, in sehr feinen, durchscheinenden, braunen Nadeln auf. Es verträgt, ohne zu schmelzen, die Hitze einer flatternden Spiritusflamme, durch welche die beiden zunächst zu beschreibenden Verbindungen vollständig verflüchtigt werden. In dieser Beziehung kann man es also kaum „sehr leicht schmelzbar“ nennen. Bei starker Erhitzung

wird es theilweise reducirt, wie es scheint auch im Chlorgase selbst, wenn die Hitze sehr hoch ist.

Zwei Analysen bestätigten die theoretisch angenommene Formel $MoCl_2$.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
Mo =	575,829	39,376	—	—
2Cl =	886,560	60,624	60,561	60,858
	1462,389	100,000		

Ammoniummolybdänchlorid.

Beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure von einer mit Molybdänchlorid gesättigten Salmiakauflösung scheiden sich anfangs nur von Molybdänchlorid braungefärbte Salmiakkrystalle ab (wahrscheinlich die von Berz. genannten „kleinen, braunen, luftbeständigen Krystalle"), schliesslich aber aus der mehrere Male filtrirten Flüssigkeit rein grüne, oktaëdrische Krystalle vom wirklichen Doppelsalze. Nur in ganz trockner Luft hält sich das Salz unverändert. In feuchter Luft zerfliesst es nach kurzer Zeit zu einer schwarzen, und wenn mehr Wasser zukommt, rostgelben Flüssigkeit, also ganz wie das reine Chlorid. Ammoniak fällt gelbrothes Hydrat ohne Stich ins Blaue. In einer geschlossenen Röhre erhitzt giebt es Wasser, Salmiak, Chlorwasserstoff und beim Zutritt der Luft ein wenig Biacichlorid unter Zurücklassung vom schwarzen Oxyde, was also ein vollständiges Umsetzen der Bestandtheile beweist:

$$Mo, Cl_2 + 2HO = MoO_2 + 2HCl.$$

Die Analysen führen zur Formel:

$$3MoCl_2 + NH_4Cl + 6HO.$$

		Berechnet.		Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
3Mo	=	1727,487	30,145	29,504	—
7Cl	=	3102,960	54,148	53,449	53,431
NH_4	=	225,060	3,928	—	—
6HO	=	675,000	11,779	—	—
		5730,507	100,000		

B. Acichloride.

Wenn man auf Molybdän bei Gegenwart von Sauerstoff, besonders von chemisch gebundenem, das Chlor einwirken lässt, können sehr viele sauerstoffhaltige Produkte entstehen. Ausser den von Alters her bekannten und den überdem von mir erst bestimmten drei Acichloriden scheinen zuweilen noch andere, meistens als Zersetzungsprodukte unter verschiedenen Umständen sich bilden zu können, aber immer in so kleiner Menge oder so mit einander vermengt, dass ich mich vergebens ihre Selbstständigkeit nachzuweisen bestrebt habe. Aber auch diejenigen, bei welchen mir dieses geglückt ist, lassen nicht wenig zu wünschen übrig. Ihre Darstellung und analytische Bestimmung sind, wie schon gezeigt ist, mit Schwierigkeiten verknüpft; bei einigen ist die Zusammensetzung so verwickelt, dass ich zufrieden sein muss, wenn die von mir aufgestellten rationellen Formeln nur annähernd richtig dieselben ausdrücken. Als vollständig erschöpft kann also dieser Gegenstand nicht angesehen werden.

Bemerkenswerth ist, dass alle die von mir entdeckten Verbindungen bis hierher der Beobachtung völlig entgangen sind. Auch unter den von Svanb. und Keyser beschriebenen Körpern ist kein einziger von ihnen sicher nachzuweisen. Die in verschiedener Rücksicht täuschende Aehnlichkeit theils mit dem Chloride, theils mit einer besonderen Abart des Biacichlorides kann wohl zum Theil dieses Verhältniss erklären. Vorzüglich möchte aber die Ursache darin zu suchen sein, dass man vorher nicht hinreichend auf die verschiedene Einwirkung bei verschiedener Temperatur Rücksicht genommen hat. Dasselbe Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle kann nämlich die Bildung der sämmtlichen Verbindungen, des Chlorürs und Chlorids nicht minder, als der Acichloride je nach der verschiedenen Hitze veranlassen. Doch wird dann die Unterscheidung einigermaassen möglich, weil sie meistens nach einander entstehen und übrigens nicht alle gleich flüchtig sind.

Der Kürze wegen nenne ich im Folgenden die Acichloride nach der Farbe: das grüne, braune, violette und gelbweisse.

3. Molybdänacibisuperchloridchlorid.

$2(MoCl_2, 2MoCl_3) + MoO_2, 2MoO_3$.

(*Grünes, leicht schmelzendes Chlormolybdän.*)

Dieser Körper entsteht beim Einwirken von Chlor auf ein inniges Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle bei der mässigen Hitze einer einfachen Spirituslampe. Anfangs bildet sich nur das voluminöse, amorphe Biacichlorid; wenn die Hitze etwas zunimmt, wird das Gas immer farbiger und krystallinische Acichloride setzen sich hier und da ab. Dieses Sublimat wird anfangs durch Erhitzen entfernt und erst wenn das Gas eine Weile rein blutroth erschienen ist, (weil ein solches auch von der früher entstehenden braunen Verbindung herrühren kann) und wenn beim Erkalten keine deutlichen Krystalle auftreten, sammelt man das weiter sich bildende Produkt auf. Dieses Produkt ist die fragliche Verbindung. Durch wiederholtes Sublimiren bei sehr gelinder Hitze kann sie leicht von dem minder flüchtigen Chloride, das als das letzte Produkt des Einwirkens entsteht, so wie vom violetten Acichloride befreit werden. Die erst entstehenden Acichloride, besonders das braune, kann man dagegen, wenn sie einmal da sind, schwierig entfernen, da sie bei nahezu gleicher Temperatur sich verflüchtigen.

Statt des genannten Gemenges kann man auch metallisches Molybdän, das wegen unvollständiger Reducirung noch etwas Sauerstoff enthält, mit Vortheil als Material anwenden. Je mehr noch die Farbe ins Violettbraune (von Sesquioxydul) zieht, desto mehr bildet sich vom braunen Chlormolybdän; aber auch wenn sie rein grau metallisch erscheint, kann sich zuweilen Sauerstoff genug vorfinden, um neben dem Chloride auch die leichter flüchtige, grüne Verbindung entstehen zu lassen. So dargestellt kann man sie am sichersten als rein ansehen.

Das sublimirte Präparat tritt nicht deutlich krystallisirt auf, sondern entweder als dunkelgrüne verworrene Büschel, oder bei stärkerer Hitze als kleine, über eine weite Strecke der Röhre sich verbreitende Schuppen von lichtgrüner, prächtig metallglänzender Farbe. Es schmilzt und verdampft schon unter 100°. Der Dampf ist ganz wie derjenige des Chlorides, dunkelrothbraun. Auch nach der Schmelzung starr geworden, ähnelt es sehr dem Chloride, unterscheidet sich jedoch durch ein eigenthümliches metallisches Schimmern ins schönste Grün. In kleineren Tropfen schiesst es beim Starrwerden in unregelmässigen, moosähnlichen Verzweigungen an. Besonders zeichnet es sich aber durch sein Verhalten zu Wasser aus. Die erste Einwirkung ist fast eben so heftig, wie beim Chlorid, und äusserst wenig Wasser ist zur vollständigen Lösung nöthig. Bei gehöriger Vorsicht kann man dieselbe ganz klar von rein grüner Farbe erhalten, aber ein einziges Tröpfchen im Ueberschuss macht die Flüssigkeit blau, und wenn mehr Wasser zukommt, setzt sich ein starker Niederschlag ab, der, in Wasser wenig löslich, durch Ammoniak rothgelb wird. Wasser zersetzt also die Verbindung in Chlorwasserstoff und blaues Oxyd.

Für die Luft ist das Präparat höchst empfindlich und wird schnell durch Deliquesciren blau. Beim langsamen Zutritt derselben z. B. in einer einerseits offenen oder schlecht verschlossenen Röhre sublimirt nach oben Biacichlorid in feinen weissen Nadeln, während das Uebrige allmählich zur dicken blauen Flüssigkeit zerfliesst. In ganz verschlossenen Gefässen hält es sich unverändert, wenn es nicht dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird, wo es in dünnen Schichten einen röthlichen Anstrich bekommt. Bei gelinder Hitze kann es auch in Wasserstoff sublimirt werden. Die Zersetzungsprodukte, wenn es in diesem Gase stark erhitzt wird, sind nicht zu bestimmen möglich.

Die sehr schwierige Reindarstellung der Verbindung muss auch auf die analytische Bestimmung nachtheilig einwirken. Die unter 6, 7, 8 angeführten drei Analysen möchten darum die zuverlässigsten sein, weil bei ihnen

das untersuchte Präparat mittelst des genannten scheinbar rein metallischen Molybdäns dargestellt worden war.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Mo =	—	38,793	38,204	—	—	—	—	—
Cl =	53,768	52,058	54,852	55,489	53,811	54,595	55,009	55,320

Das Mittel von diesen Analysen entspricht genügend der Formel:

$$2(MoCl_2, 2MoCl_3) + MoO_2, 2MoO_3.$$

		Berechnet.		Gefund. Mittel.
9Mo	=	5182,461	39,636	38,489
16Cl	=	7092,480	54,245	54,363
8O	=	800,000	6,119	—
		13074,941	100,000	

Ausser dieser gewiss sehr complicirten Formel, wodurch aber die Zersetzung durch Wasser gut erklärt wird, giebts auch eine andere viel einfachere, die mit den gefundenen Resultaten wenig mehr in Widerspruch steht, nämlich: $2MoCl_3 + MoO_3$, die berechnet giebt:

3Mo	=	1727,487	36,856
6Cl	=	2659,680	56,744
3O	=	300,000	6,400
		4687,167	100,000

Nebst den nachher folgenden erhielten wir somit eine vollständige Reihe von einfachen Acisuperchloriden:

$$(2MoCl_3 + MoO_3;\ MoCl_3 + MoO_3;\ MoCl_3 + 2MoO_3);$$

weiter bietet das Wolfram eine gleich zusammengesetzte Verbindung dar, das $2WCl_3 + WO_3$ (wovon später mehr) und, vorausgesetzt, dass sich ein Oxydul MoO wirklich finde, liesse sich das Entstehen der Verbindung ganz einfach erklären durch die Gleichung:

$$3MoO + 6Cl = 2MoCl_3 + 2MoO_3.$$

Da aber das blaue Oxyd aus Superchlorid und Säure durchaus nicht entstehen kann, muss ich der erst angenommenen Formel auf Weiteres den Vorzug zuerkennen.

4. Molybdänsuperchloridchlorid ($MoCl_2, MoCl_3 + MoO_2, MoO_3$).

(*Braunes, leicht schmelzbares Chlormolybdän.*)

Wenn man auf trocknem Wege mit den Chlorverbindungen des Molybdäns arbeitet, möchte niemals dieser Körper ausbleiben, insoweit man nicht über ganz reines

Metall oder Oxyd ohne die geringste Einmengung von niederen Sauerstoffverbindungen zu verfügen hat. Nach mehreren vergeblichen Versuchen fand ich schliesslich in dem Sesquioxydul durch Reduciren mit Wasserstoff bei anhaltender Glühhitze oder auf dem nassen Wege mittelst Zink aus der Säure erhalten, das unstreitig beste Material für seine Darstellung, wenn man auch dabei das gleichzeitige Auftreten vom lichtgelben und grünen Acichloride nicht ganz verhindern kann, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, das genannte Sesquioxydul von anderen mehr oder minder sauerstoffhaltigen Oxyden frei hervorzubringen. Das Einwirken des Chlors ist übrigens ganz dasselbe, wie beim Gemenge von Oxyd mit Kohle. Das erst entstehende Biacichlorid wird entfernt und das später sich verdichtende farbige Produkt durch Sublimiren z. B. in Wasserstoff, so weit es geschehen kann, gereinigt. Am schwierigsten lässt sich das grüne Chlorid, wenn es einmal entstanden ist, wegschaffen; das gewöhnliche Acichlorid von Rose ist wohl etwas schwerer flüchtig, aber kann ohne grosse Aufmerksamkeit, so wie das vorige, leicht übersehen werden, weil es, mit dem braunen vermengt, in einer demselben in gewisser Beziehung sehr ähnlichen Form auftritt.

Nur bei äusserst langsamer Sublimation, d. h. wenn es bei gelinder Erhitzung mehrere Stunden hindurch in einem sehr schwachen Gasstrome ungehindert krystallisiren kann, zeigt das braune Acichlorid seine dasselbe auszeichnenden Eigenschaften. Es bildet nämlich verhältnissmässig sehr grosse, dicke und in allen Richtungen wohl ausgebildete, an den Kanten durchscheinende, braune bis dunkelschwarzbraune Krystalle (wie es scheint Combinationen von rhombischen Prismen mit den basischen und diagonalen Endflächen), welche nicht nur den wolligen Büscheln der grünen Verbindung ganz unähnlich sind, sondern auch von den dünnen, mehr blassfarbigen Tafeln des krystallisirten Biacichlorids, übrigens durch sein Verdampfen ohne zu schmelzen immer erkennbar, sich ohne Schwierigkeit unterscheiden lassen. In kleineren Tropfen schiesst es beim Starrwerden deutlich krystallinisch und

scharfwinklig an, und zeichnet sich also auch dadurch vom grünen Acichloride aus. In Masse geschmolzen so wie im Gaszustande stimmt es aber vollkommen mit ihm überein. Durch Wasser wird es anfangs rein weiss, dann, wie die genannte Verbindung, zur grünen, schliesslich blauen Flüssigkeit aufgelöst. Die blaue Trübung durch viel Wasser ist jedoch weniger beträchtlich, so dass Ammoniak einen sehr geringen Rückstand von gelbem Oxydhydrate hinterlässt. In feuchter Luft zerfliesst es zur blauen Flüssigkeit.

Beim Erhitzen, wenigstens bei Zutritt von Sauerstoff, geht es äusserst leicht zuerst in krystallinisches, später amorphes Biacichlorid über. In Wasserstoff stark erhitzt liefert es ausser anderen Produkten einen als dunkelgelben, schwer aufzufangenden Rauch auftretenden Körper, möglicherweise eine selbstständige Verbindung.

Die Analysen ergaben:

	1.	2.	3.	4.
Mo =	44,613	44,881	—	45,299
Cl =	—	41,319	42,996	41,701

was zur angeführten Formel:

$$MoCl_2, MoCl_3 + MoO_2, MoO_3; (Mo_4Cl_5O_5)$$

leiten kann.

	Berechnet.		Gefund. Mittel.
4 Mo =	2313,316	45,993	44,931
5 Cl =	2216,400	44,066	42,005
5 O =	500,000	9,941	—
	5029,716	100,000	

Berücksichtigt man, dass Mo_2O_3 das Entstehen der Verbindung veranlasst, so liesse sich auch eine andere, vielleicht eben so wahrscheinliche Formel, nämlich:

$$Mo_4Cl_5O_6$$

construiren, denn gleichwie das Biacichlorid durch blosses Hinzufügen des Chlors aus dem Oxyde entsteht ($3MoO_2 + 3Cl = Mo_3Cl_3O_6 = MoCl_3 + 2MoO_3$), so könnte auch hier der Verlauf ganz einfach durch die Gleichung erklärt werden:

$$2Mo_2O_3 + 5Cl = Mo_4Cl_5O_6,$$

was aber geschrieben werden kann als:

$$MoCl_2 + MoCl_3, 2MoO_3.$$

Der Körper wäre demnach eine Verbindung vom Chloride und Biacisuperchloride = Molybdänchloridbiacisuperchlorid. Den analytischen Daten entspricht diese Formel noch besser als die vorige, denn:

4 Mo	= 2313,316	45,097
5 Cl	= 2216,400	43,207
6 O	= 600,000	11,696
	5129,716	100,000

Das leichte Uebergehen in Biacichlorid wäre somit ganz einfach, das Weisswerden durch Wasser könnte aus der Spaltung in weisses Biacichlorid und sich auflösendes Chlorid herkommen u. s. w. Die erst angeführte Formel erscheint jedoch für sich minder ungewöhnlich, weshalb ich sie für jetzt beibehalten will.

5. **Molybdänacisuperchlorid.** $MoCl_3 + MoO_3$.

(*Violettes, ohne Schmelzung schwerflüchtiges Chlormolybdän.*)

Auch diese interessante Verbindung ist ein Produkt der Einwirkung des Chlors auf das mit Kohle gemengte Molybdänoxyd bei mässiger Hitze. Nach dem Entfernen des erst entstandenen Sublimates hat man sie bei dem später auftretenden grünen Chloride zu suchen. Wegen ihrer Schwerflüchtigkeit lässt sie sich leicht von dieser, so wie von den anderen etwa anwesenden Verbindungen abscheiden. Was übrigens ihre Entstehung bedinge, muss ich ganz dahingestellt sein lassen. Immer in geringer Menge auftretend, bleibt sie zuweilen ganz und gar aus, wenn auch die äusseren Umstände nicht nachweisbar verschieden sind.

Dieses Acichlorid ist sehr ausgezeichnet krystallinisch, so dass sich auch in den dünnsten, schnell sich absetzenden Schichten bei Vergrösserung deutliche, wohl ausgebildete prismatische Krystalle unterscheiden lassen. Die Farbe ist dunkelviolett, gegen das Licht durchscheinend rubinroth. Zum Sublimiren fordert es stärkeres Erhitzen als die übrigen Verbindungen, ausgenommen das Sesquichlorür. Wasser löst es anfangs unter sehr schwacher Wärmeentwicklung auf, scheint dann zersetzend zu wirken, indem sich ein blendend weisser Niederschlag abscheidet,

der sich jedoch in noch mehr Wasser zur farblosen, zuweilen von eingemengtem Chloride bläulichen Flüssigkeit sehr leicht auflöst. In feuchter Luft wird es eben so anfangs flüssig, dann unter Trübung weiss und trocknet zuletzt ein.

Die Analysen, wozu die hinreichende Menge schwer zu erhalten war, lieferten folgende Resultate:

	1.	2.	3.
Mo =	41,613	40,643	41,639
Cl =	48,892	47,191	48,087

Die angenommene Formel $MoCl_3 + MoO_3$ erfordert:

	Berechnet.		Gefund. Mittel.
3 Mo =	1157,658	41,405	41,298
3 Cl =	1329,840	47,810	48,057
3 O =	300,000	10,785	—
	2781,498	100,000	

Der Ueberschuss in 1. und 3. kann von Spuren des schwerflüchtigen Chlorides herkommen. Auch wurde nur in diesen Fällen die wässrige Lösung bläulich.

Beim wiederholten Sublimiren entstanden zuweilen strahlenförmig gruppirte, lange zinnoberrothe Nadeln. Ob dieser Körper eine besondere Abart der ursprünglichen Verbindung oder ein durch Zersetzung entstandenes selbstständiges Produkt sei, muss ich der kleinen Menge wegen unentschieden lassen.

6. Molybdänbiacisuperchlorid. $MoCl_3 + 2MoO_3$.

(*Weissgelbes, ohne Schmelzung leichtflüchtiges Chlormolybdän.*)

Diese Verbindung lernte ich in zwei verschiedenen Formen kennen:

a) Amorphes Biacisuperchlorid.

Dieser Körper kann jedesmal als letztes Oxydationsprodukt entstehen, wenn ein anderes Chlormolybdän bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzt wird; in feuchter Luft zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Direct und gewiss am besten wird er jedoch dargestellt durch Hinüberleiten von Chlor über erhitztes Molybdänoxyd ($3MoO_2 + 3Cl = MoCl_3 + 2MoO_3$). Richtig bemerkt Rose (Gmelin, Lehrb. II. 501), dass man das Molybdänoxyd bereiten muss,

indem man die Säure bei gelinder Wärme durch Wasserstoff reducirt, denn das durch Glühen des molybdänsauren Natrons mit Salmiak erhaltene Oxyd liefert selten ein reines Produkt. Dass aber die Ursache der bräunlichen Färbung nicht „in beigemengtem metallischen Molybdän“, sondern in niederen Sauerstoffverbindungen, z. B. dem Sesquioxydul, zu suchen sein müsse, geht aus dem vorher Angeführten deutlich hervor, denn bei so bewandten Umständen bildet sich gewiss nicht „Zweifach-Chlormolybdän“, sondern die leicht schmelzbaren, im Gaszustande eben so dunkelfarbigen Acichloride, die so leicht damit verwechselt werden.

Das reine Biacichlorid ist gelblich - weiss und seine Lösung ganz farblos; die Gegenwart der kleinsten Menge von der grünen oder braunen Verbindung lässt sich durch die braunröthliche Färbung des Präparates selbst und die bläuliche der Lösung deutlich erkennen. Es verdampft leicht und kann keineswegs „minder flüchtig als das Chlorid“ genannt werden. (Diese Angabe von Berzelius — Lehrbuch. III. 1035 — deutet abermals auf eine Verwechselung des oft genannten schmelzbaren Acichlorides mit dem einfachen Chloride.) Es verflüchtigt sich ohne zu schmelzen, kann jedoch bei starker Hitze in geschlossener Röhre zur farblosen oder (vom braunen Acichloride) rosenrothen Flüssigkeit geschmolzen werden. Schnell sublimirt bildet es dünne, voluminöse Blätter, allmählich aber auf einem vorher stark erhitzten Theile der Röhre sich absetzend, unregelmässige faden- oder moosähnliche lange Verzweigungen, in jedem Falle gänzlich amorph (s. Svanb. und Str. cit. Abh.).

Meine Analyse bestätigt die älteren von Svanberg und Rose:

	Berechnet.		Gef. v. mir.	Svanb. u. Str.	Rose.	
3 Mo =	1727,487	47,234	47,178	—	—	—
3 Cl =	1329,840	36,361	35,388	34,622	34,295	35,001
6 O =	600,000	16,405	—	—	—	—
	3657,327	100,000				

b) Krystallinisches Biacisuperchlorid.

Diese eigenthümliche Form des Biacichlorides machte mir während meiner Arbeiten sehr viele Schwierigkeiten, und ich gelangte erst spät zur Kenntniss ihrer wahren, im Voraus schwer zu errathenden Natur.

Im Allgemeinen scheint die Gegenwart von braunem Chlormolybdän eine unerlässliche Bedingung ihres Entstehens zu sein. Sie bildet sich nämlich: a) beim wiederholten Sublimiren der genannten Verbindung, wenn die Luft nicht völlig abgeschlossen ist; b) wo immer dieselbe zu gleicher Zeit mit dem gewöhnlichen amorphen Biacichloride aus dem sauerstoffhaltigen Materiale unmittelbar sich bildet; c) aus dem rein mechanischen, fast schwarzen Gemenge von braunem und amorphem Acichloride, mag es von sich selbst entstanden (z. B. was beim Darstellen des grünen Chlormolybdäns anfangs als unnütz hinweg getrieben wird) oder absichtlich hervorgebracht sein.

Bei a) und b) stellt das Biacichlorid fast quadratische oder vielmehr wenig spitzwinklig rhombische sehr dünne, durchscheinende Tafeln von blasser, meistens von der braunen Verbindung röthlicher Farbe dar; nach c) aber, d. h. wenn aus dem genannten dunkelfarbigen Gemenge durch gelindes Erhitzen alles Schmelzbare entfernt und nachher der graubraune Rückstand sublimirt wird, bildet es ganz anders aussehende, viel grössere und dickere, kaum durchscheinende Krystalle von stark honiggelber Farbe. Auf einem nach vorherigem Erhitzen allmählich erkaltenden Theile der Röhre giebt es in beiden Fällen einerlei fadenförmige Verzweigungen, wie das amorphe unter ähnlichen Umständen, aber immer noch deutlich krystallinisch.

Eine letzte Spur des braunen Körpers, wenn auch nicht direct nachweisbar, scheint, wie schon gesagt wurde, für das Krystallisirtwerden des Biacichlorides unerlässlich zu sein. Denn versucht man die reinen Krystalle noch einmal zu sublimiren, so wird das Produkt gänzlich amorph und so oft man das Sublimiren wiederholen mag, wird

es immer so verbleiben, bis wieder die ursprünglichen Bedingungen hervorgerufen werden.

Dass jedoch das krystallinische und amorphe Biacichlorid ganz identisch sind, wird durch die Analyse zur Genüge bewiesen:

	Berechn.	1.	2.
3 Mo	= 47,234	—	46,536
3 Cl	= 36,361	35,519	35,568
6 O	= 16,405	—	—
	100,000		

Dem Vorhergehenden zufolge kennen wir also gegenwärtig sechs analytisch bestimmte Chlorverbindungen des Molybdäns, nämlich 2 einfache Chloride, das eine 2- und 3-, das andere 1- und 2-atomig, und vier Acichloride, wovon die am mindesten sauerstoffhaltigen leicht schmelzbar sind und ein dunkelrothes Gas und blaue Lösung geben, die beiden anderen dagegen ohne zu schmelzen sich verflüchtigen und sowohl im Gaszustande als in Lösung farblos sind. —

Vergleichen wir hiermit die entsprechenden Verbindungen des Wolframs, welches Metall in so vielen Beziehungen dem Molybdän gleich kommt, so finden wir einen kaum zu erwartenden Mangel an Uebereinstimmung. Während wir folgende Molybdänverbindungen kennen:

$$Mo_2Cl_3 \text{ und } 2(MoCl_2, 2MoCl_3) + MoO_2, 2MoO_3$$
$$MoCl_2 \qquad MoCl_2, MoCl_3 + MoO_2, MoO_3$$
$$MoCl_3 + MoO_3$$
$$MoCl_3 + 2MoO_3$$

begegnen wir beim Wolfram:

$$WCl_2 \text{ unsicher und } 2WCl_3 + WO_3$$
$$WCl_2 + WCl_3 \qquad WCl_3 + 2WO_3$$

Anm. Dass ich die Wolframchloride anders, als gewöhnlich geschieht, aufgestellt habe, erklärt sich aus dem Folgenden.

Die letzt erschienene Abhandlung über die Chlorverbindungen des Wolframs (v. Borch, dies. Journ. LIV, 257) führt deren drei an: WCl_2, $WCl_2 + WCl_3$ und $WCl_3 + 2WO_3$,

aber schon aus den analytischen Daten erkennen wir leicht in dem Chloride des Verfassers ein Acichlorid von der Formel $2WCl_3 + WO_3$, welche berechnet giebt: **53,74** W, **41,59** Cl und **4,67** O. Durch vier unter einander wohl übereinstimmende Analysen ist als Mittel gefunden **53,98** W, **40,76** Cl und **4,99** Verlust (Sauerstoff), während die Formel WCl_2 **56,48** W und **43,52** Cl erfordert. Ausserdem wird das sonst unerklärliche Verhalten zum Wasser und zur feuchten Luft, welche „binnen einigen Secunden eine Verwandlung zur schwefelgelben Wolframsäure“ hervorbringt, bei einer solchen Annahme ganz einfach. Die von Wöhler (Pogg. Ann. XI, 345) beschriebene Verbindung ist doch wahrscheinlich das wirkliche Chlorid.

Um über die Angaben von Svanberg und Keyser urtheilen und sie wo möglich mit den Ergebnissen von meinen eigenen Untersuchungen in Einklang bringen zu können, habe ich besonders einige Versuche aufs genaueste nach der von ihnen angewandten Methode ausgeführt, d. h. bei der stärksten Hitze eines gewöhnlichen Verbrennungsofens über ein inniges Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle Chlor geleitet. Das hauptsächliche Produkt war Chlorid, beim Auflösen einen kleinen Rückstand von Sesquichlorür hinterlassend. Ueber den ganzen Rest der Röhre hatte sich am Boden ein sehr flüchtiges Sublimat, unten (das erst entstandene) gelbweiss und röthlich (Biacichlorid und die braune Verbindung), übrigens leicht zu erkennendes grünes Chlormolybdän, verbreitet. Auf dem erhitzten Theile war die Röhre undurchsichtig, milchweiss und mit einer sehr dünnen Schicht von einer weisslichen, nicht flüchtigen Substanz (wahrscheinlich das beim Sesquichlorür genannte Zersetzungsprodukt) kaum merklich überzogen.

Es ergiebt sich also hieraus, was auch vorauszusehen war (vergl. das beim grünen Chloride Gesagte), dass die verschiedene Hitze hauptsächlich nur eine Verschiedenheit

der relativen Mengen der Hauptprodukte, des Chlorids und der grünen Verbindung, veranlasse. Ein sehr gelindes Erhitzen kann die Bildung des Chlorides fast gänzlich ausschliessen, ein recht starkes dagegen zumal das Sesquichlorür hervorrufen.

Es möchte nunmehr der Versuch nicht zu gewagt sein, auch die älteren unvollständigen Angaben aufzuklären, wenigstens was diejenigen von Keyser betrifft. Ich erkenne somit in seinem Sublimat b. das amorphe Biacichlorid; in c. dasselbe in der krystallinischen Modification, vom braunen Chlormolybdän gefärbt; in d. das Sesquichlorür (die Hitze möchte anfangs sehr stark gewesen sein); in e. Sesquichlorür und Chlorid, mechanisch vermengt; schliesslich in f. die oben genannte, nicht sicher bestimmbare, vielleicht durch Zersetzung entstandene molybdänsäurereiche Substanz. Schwieriger ist dagegen über die von Svanberg und Struve erhaltenen Sublimate genügender Aufschluss zu geben. Dass A Biacichlorid, B von Acichloriden verunreinigtes Chlorid sei, kann nicht bezweifelt werden. In C konnte man möglicherweise das Sesquichlorür, wenn es nicht schwarz wäre, muthmaassen. Was schliesslich in D zu suchen sein könne, muss ich bis auf Weiteres unentschieden lassen, da ich keine gelbliche, sehr schwer flüchtige und zugleich in Wasser leicht lösliche Verbindung erhalten habe.

LXXXVII.
Ueber Fäulnissprodukte der Bierhefe.

Von

O. Hesse.

Die nachfolgende Abhandlung enthält eine weitere Ausführung und zum Theil Berichtigung der früher in diesem Journal, Bd. LXX, p. 65, auszugsweise durch Hrn. Dr. Müller mitgetheilten Untersuchungen.

Die Basen aus der Hefenflüssigkeit hatte man durch Aetzkalk entfernt, den Kalk alsdann mit Schwefelsäure gefällt und die abgeseihete Flüssigkeit destillirt, auf diese Weise also die flüchtigen Säuren erhalten. Selbige waren zum Theil bei einer unter 0° gelegenen Temperatur in Nadeln auskrystallisirt; auf der sauren Flüssigkeit waren mehrere Oeltropfen zu bemerken. Die erwärmte Flüssigkeit sammt den ausgeschiedenen Krystallen versetzte ich mit Barythydrat bis zur stark basischen Reaction, liess hierauf die Masse kurze Zeit kochen, entfernte den Barytüberschuss durch CO_2 und filtrirte die Salzlösung durch einen Plantamour'schen Trichter. Die auf dem Filter zurückgebliebene Masse wurde mit Salzsäure und Alkohol behandelt, der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, der entstandene Aether mit Natronlauge zersetzt, die Natronlauge alsdann mit Schwefelsäure neutralisirt und die Flüssigkeit fast bis zur Trockne eingeengt. Zu der noch warmen Lösung brachte man Schwefelsäure im Ueberschuss, so dass das Natronsalz der fetten Säure vollständig zersetzt wurde. Nach der Erkaltung hatte sich eine schwach gelblich gefärbte, etwa wie Rindstalg aussehende Masse ausgeschieden, die in der weingeistigen Solution mit einer concentrirten weingeistigen Bleizuckerlösung feine Nadeln lieferte. Diese Krystallisation war wasserfrei und die Säure darin hatte nach Herrn Dr. Müller's Analyse das Aequivalent 172,3.

Die von dem kohlensauren Baryt und jenem schwerlöslichen Barytsalze abfiltrirte heisse Flüssigkeit liess eine geringe Menge eines Barytsalzes in Form feiner fettglänzender nadelförmiger Blättchen fallen. Beim Einengen der Flüssigkeit bis etwa auf $^3/_4$ des ursprünglichen Volumens schied sich abermals eine geringe Menge platter Nadeln aus.

Diese Krystalle waren wasserfrei und hatten ein Gewicht von 0,1437 Grm., welche 0,0778 Grm. $S_2Ba_2O_8$ gaben. Das Aequivalent der Säure ist demnach, wenn man BaO = 76,6 annimmt, 144,1, liegt dem der Pelargonsäure näher als dem der Caprylsäure.

	$C_{18}H_{17}BaO_4$	$C_{16}H_{15}BaO_4$	Die Analyse gab:
BaO	33,95 p. C.	35,2 p. C.	34,9 p. C

Ich möchte fast glauben, dass die erste Krystallisation reiner pelargonsaurer Baryt gewesen sei, während die zweite das Salz der folgenden Säure, der Caprylsäure, war.

Durch weiteres Concentriren der zuletzt erhaltenen Flüssigkeit bis circa auf $^3/_8$ ihres früheren Volumens wurden wiederum flache Nadeln erhalten, die abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt sich als caprylsaurer Baryt zu erkennen gaben. Die Krystalle waren wasserfrei, die Säure selbst besass den bekannten schweissartigen Geruch.

0,1425 Grm. Substanz lieferten 0,0785 Grm. $S_2Ba_2O_8$ = 36,14 p. C. BaO; caprylsaurer Baryt verlangt 36,20 p. C.

Indem die Mutterlauge voriger Krystallisation bei strenger Winterkälte längere Zeit gestanden hatte, war sie zu einem Brei von feinen Krystallblättchen erstarrt. Ein nicht unbeträchtlicher Theil dieser Krystallisation löste sich beim Abpressen der Flüssigkeit in Folge der Erwärmung auf. Dieses Salz wurde bei 108° C. getrocknet zur Analyse verwendet.

I. 0,2900 Grm. Substanz gaben 0,217 Grm. $S_2Ba_2O_8$.
II. 0,4300 „ „ „ 0,322 „ „
III. 0,4491 „ „ „ m. chroms. Bleioxyd-Kali verbrannt 0,5038 Grm. CO_2 und 0,180 Grm. HO.

Nach diesen Resultaten ergiebt sich, dass dieses Salz buttersaurer Baryt war; es

	verlangt $C_8H_7BaO_4$	wurde erhalten I.	II.	III.
C	30,85			30,59
H	4,49			4,48
BaO	49,22	49,16	49,00	

Die vom buttersauren Baryt abgetropfte und abgepresste Flüssigkeit wurde mit der zur Fällung des Baryts genügenden Menge reinen kohlensauren Natrons versetzt, der kohlensaure Baryt entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Den Rückstand erschöpfte ich mit absolutem Alkohol und brachte zur Lösung Aether, wodurch sogleich ein krystallinischer Niederschlag entstand, der abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt wurde.

Die erhaltenen Krystalle verhielten sich zu Reagentien wie essigsaures Natron.

I. 0,5685 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,4785 Grm. $S_2Na_2O_8$. Ein Theil der Krystalle wurde nochmals in Wasser gelöst und die Lösung der spontanen Verdunstung überlassen. Es schieden sich lange Prismen aus.

II. 0,621 Grm. derselben gaben bei 130° C. getrocknet 0,2515 Grm. Wasser ab und nachdem sie verbrannt und mit $S_2H_2O_8$ befeuchtet waren 0,322 Grm. $S_2Na_2O_8$.

	Berechnet für $C_4H_3NaO_4$	Gefunden I.	II. (wasserfrei)
NaO	37,8	39,2	38,1

	$C_4H_3NaO_4 + 6HO$	Gefunden in II.
$C_4H_3O_3$	37,5	36,9
NaO	22,8	22,6
6HO	39,7	40,5
	100,0	100,0

Aus vorgenanntem Salze wurde überdies das Silbersalz dargestellt. Aus seiner heissen gesättigten Lösung krystallisirte es beim Erkalten in isolirten Blättchen, beim langsamen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung aber schied es sich in baumförmig gruppirten Blättchen aus. Die erste Krystallisation war schwach gelblich gefärbt, bräunte sich bei einer Temperatur von 104°, ohne dass eine Gewichtsverminderung wahrzunehmen gewesen wäre. Die zweite und dritte Krystallisation bestand aus blendend weissen Krystallgruppen.

Erste Krystallisation.

I. 0,2384 Grm. gaben 0,1540 Grm. Ag (nach Abzug von 0,001 Grm. C).

II. 0,4132 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2175 Grm. CO_2 und 0,074 Grm. HO.

Zweite Krystallisation.

III. 0,2892 Grm. lieferten 0,1871 Grm. kohlenstofffreies Silber.

Hieraus folgt, dass das Silbersalz das Acetat war, denn es ergiebt:

		Die Berechnung:		Die Analyse: I.	II.	III.
C_4	=	24	14,37		14,37	
H_3	=	3	1,79		1,98	
Ag	=	108	64,67	64,60		64,69
O_4	=	32	19,17			
		167	100,00			

Ein Drittel der vom essigsauren Natron abfiltrirten ätherischen Flüssigkeit wurde, nachdem der Aether verjagt worden war, mit wenig $NAgO_6$ versetzt, wodurch ein käsiger Niederschlag entstand, der sich in kochendem Wasser unter Zurücklassung von wenig metallischem Silber löste. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung setzte sich das Silbersalz in sphäroïdischen Krystallaggregaten, bestehend aus concentrisch gruppirten Nadeln, ab. Diese Krystallwarzen schwärzten sich sehr leicht im Sonnenlichte, waren sehr hart, so dass sie beim Zerdrücken knirschten, und bestanden aus propionsaurem Silberoxyd. Eine frische Portion salpetersauren Silberoxyds erzeugte in der eben erwähnten Flüssigkeit einen neuen Niederschlag, der sich ganz so wie der erste verhielt Die Krystallaggregate konnten in diesem Falle nicht frei von reducirtem Silber erhalten werden.

I. Fällung.

0,344 Grm. Substanz gaben 0,2056 Grm. Ag.

II. Fällung.

0,3105 Grm. Salz lieferten 0,1868 Grm. Ag.

0,5140 Grm. Substanz hinterliessen bei der Behandlung mit NH_3 0,0055 Grm. reducirtes Silber.

	$C_6H_5AgO_4$	Gefunden in I.	II.
Ag	59,67 p. C.	59,76 p. C.	59,70 p. C.

Endlich gab die von dem zweiten Silberniederschlage abgelaufene Flüssigkeit mit Silbersalpeter eine dritte Fällung. Dieselbe wurde ebenfalls in Wasser gelöst und daraus in sphäroïdischen Krystallmassen erhalten, die dendritenförmig aneinandergereiht waren.

Eben so lieferten die übrigen $^2/_3$ der leichtlöslichen Natronsalze eine geringe Menge Acetat. Nachdem dasselbe

von der Flüssigkeit getrennt worden war, wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich sogleich eine Oelschicht ab, die einen buttersäureartigen Geruch zeigte; aus derselben stellte ich das Barytsalz in der weiter oben angegebenen Art dar. Durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der ziemlich concentrirten Salzlösung schieden sich im Verlaufe einiger Tage stark glänzende Krystalle ab. Zur Analyse wurden die ausgebildetsten Krystalle gewählt.

0,3245 Grm. lieferten 0,2505 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

Nach dieser Analyse scheint dieses Salz eine Doppelverbindung von propionsaurem und buttersaurem Baryt gewesen zu sein.

	Die Rechnung verlangt:	Die Analyse gab:
$C_6H_5O_3 + C_8H_7O_3$	48,46	49,28
2BaO	51,54	50,72

Von diesem Salze führte auch Herr Dr. Müller eine Analyse aus und erhielt noch günstigere Zahlenwerthe als ich.

Die Mutterlauge voriger Krystallisation gab, nachdem sie concentrirt, mit absolutem Alkohol überschichtet und Wochen lang stehen gelassen worden war, ganz nette Krystalle, die dem monoklinometrischen Systeme angehörten und die Flächencombinationen hatten, wie sie de la Provostaye vom propionsauren Baryt angiebt.

0,499 Grm. gaben bei 122° C. 0,030 Grm. HO.

0,2095 Grm. trockner Substanz lieferten 0,1705 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

	Die Analyse gab:
BaO	50,61 p. C.
HO	5,98 „

Die Formel $C_6H_5BaO_4 + HO$ verlangt 50,86 p. C. BaO und 6,01 p. C. HO. Dieses Salz besitzt daher die bekannte Formel des propionsauren Baryts.

Die Mutterlauge voriger Krystallisation wurde wiederum concentrirt und darauf mit absolutem Alkohol überschichtet. In sehr kurzer Zeit hatte sich eine grosse

Menge Krystalle abgeschieden, die durchgehends unregelmässig gestaltet waren.

0,876 Grm. verloren bei 108° getrocknet 0,1160 Grm. HO und gaben 0,614 Grm. $S_2Ba_2O_8$ = 13,20 p. C. HO und 46,06 p. C. BaO.

Daraus liesse sich ein Salz von der Formel $C_6H_5BaO_4 + 2HO$ berechnen, was ein Analogon zu dem buttersauren Baryt, $C_8H_7BaO_4 + 2HO$, wäre, und 11,28 p. C. HO und 47,94 p. C. BaO verlangt; weshalb dies aber nicht gestattet werden kann, werde ich weiter unten zeigen.

Die nächste Krystallisation bestand aus fettglänzenden Blättchen, die ich in wenig Wasser löste und daraus durch Ueberschichten mit absolutem Alkohol nach wenigen Stunden als sehr harte Krystalle erhalten konnte.

0,5512 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,4535 Grm. $S_2Ba_2O_8$ oder 54,05 p. C. BaO, während $C_6H_5BaO_4$ 54,08 p. C. verlangt.

Zuletzt krystallisirten aus der Mutterlauge der vorigen Salzmasse kleine Blättchen, die Fettglanz besassen. Die geringe Menge erlaubte keine Reinigung derselben. Die ganze Quantität von 0,1258 Grm. gab bei 100° getrocknet 0,0152 HO ab.

0,1094 Grm. getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd-Kali verbrannt 0,0507 Grm. CO_2 und 0,0135 Grm. HO.

Die Analyse gab:		Es verlangt:	
		C_2HBaO_4	$C_4H_3BaO_4$
C	12,6	10,57	18,89
H	1,4	0,89	2,36

Jedenfalls war diese Krystallisation in der Hauptsache die Verbindung $C_2HBaO_4 + HO$, welche 13,68 p. C. Krystallwasser verlangt, dagegen 12,08 p. C. gefunden wurden. Für die Gegenwart von Ameisensäure unter den Fäulnissprodukten spricht auch die weiter oben erwähnte Silberreduction.

In Betreff der Lösung der Frage: Ist Propionsäure vorhanden oder besteht die erhaltene Säure, deren Aequivalent zu 65 gefunden wurde, aus Buttersäure und Essigsäure? wurde das erwähnte Salz $C_6H_5BaO_4 + 2HO$ zu den

Versuchen verwendet. Wie bereits die mitgetheilten Werthe angegeben haben, war dasselbe nicht rein, was zu der Annahme, dass Buttersäure vorhanden sei, Anlass gab. Eine bestimmte Menge dieses Präparats theilte ich in 2 gleiche Theile, fügte zur wässrigen Lösung des einen Schwefelsäure bis zur vollständigen Fällung und digerirte den zweiten Theil mit der Flüssigkeit des ersten, wobei sich eine ganz geringe Menge schwefelsaurer Baryt abschied. Nach Verlauf von etwa einem Tage wurde die Destillation vorgenommen und der Rückstand im Destillationsgefäss der Analyse unterworfen.

0,338 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet 0,005 Wasser und gaben 0,2605 Grm. $S_2Ba_2O_6$ oder 51,59 p. C. BaO in trockner Substanz. Es verlangt aber buttersaurer Baryt 49,22 p. C., propionsaurer 54,08 p. C. BaO. Das ursprüngliche *wasserfreie* Salz hatte einen Barytgehalt von 53,08 p. C., mithin kann es als ein Gemenge von 54,08 — 53,08 = 1,00 Theile buttersauren und 53,08 — 49,22 = 2,86 Theilen propionsauren Baryts angesehen werden. Bei der Destillation musste die äquivalente Hälfte der Säurequantität übergehen und natürlicher Weise die Buttersäure als der weniger flüchtige Theil zurückbleiben, mithin das Verhältniss der Buttersäure zu der Propionsäure in der zurückgebliebenen Säuremenge 1 : 0,93 sein, die Barytverbindung also 51,82 p. C. BaO enthalten, was mit dem gefundenen Werthe 51,59 p. C. ziemlich gut übereinstimmt. Da nun einerseits das Vorhandensein der Essigsäure in diesem Präparate nicht entschieden nachgewiesen werden konnte, andererseits, wenn Butteressigsäure vorhanden gewesen wäre, andre Zahlen erhalten werden mussten, ferner die Krystallform des Barytsalzes gut mit der des propionsauren Baryts übereinstimmt, wie auch die Krystallisation des Silbersalzes mit der des propionsauren Silberoxyds (während propionsaures Silberoxyd in warzenförmigen Massen krystallisirt, krystallisirt das butteressigsaure in dendritenförmigen Krystallanhäufungen), so glaube ich, dass ich Propionsäure, und nicht Butteressigsäure unter den Händen gehabt habe.

Was endlich die Flüssigkeit anbetrifft, die sich bei der zuletzt erwähnten Zersetzung des Natronsalzes unter

der Propionsäureschicht befand, so enthielt dieselbe Essigsäure und Propionsäure, höchstwahrscheinlich auch Buttersäure und Ameisensäure.

An die Untersuchung der sauren Flüssigkeit schliesst sich die der Basen.

Die salzsaure Lösung derselben wurde zur Krystallisation verdampft, die Krystalle, von der Mutterlauge getrennt und überdies mit absolutem Alkohol ausgezogen, so dass fast reiner Salmiak zurückblieb, die Aminbasen aber in Lösung gingen. Nachdem der Alkohol verdampft worden war, wurde die Masse der fractionirten Destillation unterworfen, so dass allemal 5 Grm. Natron zur Entbindung der Ammoniakbasen verwendet wurden. Die Basen fing ich in Salzsäure auf, verdampfte eine jede Flüssigkeit zur Trockne und erhielt so 10 verschiedene Salzportionen, die ich mit A, B, C . . . K bezeichne, wovon A die erste, jeder darauf folgende Buchstabe eine ihm entsprechende Salzmenge, mithin K den letzten Salmiak bezeichnet. Versuche ergaben, dass 0,2413 Grm. SO_3 von den Basen in A 0,3980 Grm., in B 0,4140 Grm. sättigen konnten, dass also die Sättigungscapacität der Basen mehr und mehr abnahm, je später dieselben überdestillirt waren.

Die Untersuchung begann mit den vereinigten Substanzen A und B. Ich behandelte die Gesammtmenge mit heissem Alkohol, fällte alsdann die Hälfte der Lösung mit Platinchlorid und digerirte mit dieser Fällung den Rest der Lösung. Die Fällung gab aus Wasser umkrystallisirt dottergelbe Oktaëder, deren Achsenlänge circa 0,0015 M. betrug.

I. 0,464 Grm. trocknes Salz erster Krystallisation gaben 0,2050 Grm. Platin.

II. 0,1725 Grm. zweiter Krystallisation gaben 0,0757 Grm. Pt.

$NH_4Cl + PtCl_2$ verlangt 44,22 p. C. Pt, gefunden in:

I.	II.
44,20	43,88

Die folgende Platinfällung bildete eine sehr schöne Krystallisation, bestehend aus goldglänzenden Lamellen. Ich will dieses Salz mit a bezeichnen; auf dasselbe komme

ich weiter unten zurück. Aus der Mutterlauge von a wurde unter Zusatz von Platinchlorid und Aether ein neuer Niederschlag erhalten, den ich mit b bezeichne. Die ätherische Flüssigkeit wurde unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt, gab aber nur wenige Krystalle (c) und eine dunkelrothe ölige Flüssigkeit. Aus der letzten entfernte ich das Platin durch Zink und stellte die Chlorwasserstoffverbindung der Base wieder dar. Dieselbe gab in concentrirter Lösung mit (concentrirtem) Goldchlorid einen gelben Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer löste, dagegen aber sehr leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung schieden sich kleine kurz abgestumpfte Prismen ab, die vielleicht Würfel waren, ausserdem Oktaëder und Oktaëdersegmente. Die wässrige Lösung schied schon nach einstündigem Kochen Gold ab. Die alkoholische Lösung liess sich ebenfalls auf längere Zeit nicht kochen, ohne einer partiellen Zersetzung zu unterliegen. Beiderlei liessen sich aber unter dem Recipienten und bei Abschluss von Licht ohne Zersetzung zu erleiden concentriren. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich so Krystallgruppen, die denen des Salmiaks (NH_4Cl) sehr ähnlich waren. Die kleinen Verzweigungen bestanden aus mikroskopisch kleinen an einander gereihten Oktaëdern, die zum Theil verzerrt waren. Dieses Salz verlor bei 100° C. nichts an Gewicht, und schmolz über 100° hinaus erhitzt zu einer braunen Flüssigkeit, die sich dabei langsam zersetzte.

Erste Krystallisation.

I. 0,183 Grm. gaben beim Verbrennen 0,090 Grm. Au.
II. 0,204 Grm. hinterliessen 0,100 Grm. Au.

Zweite Krystallisation.

III. 0,1418 Grm. hinterliessen 0,0698 Grm. Au.
IV. 0,1630 „ „ 0,800 Grm. Au.
V. 0,3761 „ gaben mit chromsaurem Bleioxyd-Kali verbrannt 0,1282 Grm. CO_2 und 0,0913 Grm. HO.

Dritte Krystallisation.

VI. 0,4875 Grm. gab. 0,2400 Grm. Au u. 0,6953 Grm. AgCl.

Endlich enthielt das zuletzt erwähnte Platinsalz c fast ausschliesslich die gleiche Base.

VII. 0,1308 Grm. gaben 0,0645 Grm. Au und 0,189 Grm. AgCl.

Diese Werthe führen auf die Formel $NH(C_2H_3)_3Cl + AuCl_3$, welche

	verlangt:		Die Analyse gab in:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	9,03 p. C.					9,27		
H	2,51 „					2,69		
Cl	35,58 „						35,32	35,75
Au	49,37 „	49,18	49,02	49,21	49,13		49,27	49,31

Dass die erhaltene Base wirklich die Formel $N(C_2H_3)_3$ hatte, davon konnte ich mich leicht durch Behandlung derselben mit Jodäthyl überzeugen. Auf diese Weise erhielt ich das Monäthylotrimethylammoniumoxyd, das sich bei der Destillation wieder zerlegte und Trimethylamin gab.

Die Goldbestimmung erfolgte, wenn zugleich in der Substanz das Chlor bestimmt werden sollte, in der Weise, dass ich die Lösung des Präparates in der Wärme mit der etwa dreifachen äquivalenten Menge reinen Zinks behandelte, die Flüssigkeit alsdann abfiltrirte, das Gemenge von Zink und Gold so viel als möglich auswusch, dasselbe alsdann durch Abspritzen in das Reductionsgefäss zurückbrachte und mit verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme digerirte, um das vom Zink zurückgehaltene Cl in Lösung zu bringen. Das Zink hielt durchschnittlich 0,0005 Grm. Cl zurück. Wenn man alsdann die Base abdestillirte, um sich den Salmiak wieder darzustellen, so fand sich stets etwas NH_3 vor, was durch die Wirkung des Wasserstoffs auf Salpetersäure entstanden war.

Den erhaltenen Aminsalmiak musste man, um ihn rein von NH_4Cl zu erhalten, mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aether behandeln, welches NH_4Cl ungelöst zurücklässt.

Die Salmiake C und D wurden ganz so wie A und B behandelt. Die erste Fällung bestand aus reinem Ammoniumplatinchlorid (es gaben 0,1675 Grm. 0,0741 Grm. oder 44,2 p. C. Pt). Die von der vorigen Fällung gebliebene

Flüssigkeit wurde abermals in 2 Theile getheilt, der eine mit Platinchlorid gefällt und der aus kleinen Lamellen bestehende Niederschlag mit der übrigen Flüssigkeit digerirt.

Es gaben I. 0,4687 Grm. getrockneter Substanz 0,6965 Grm. AgCl.

und II. 0,4523 Grm. getrockneter Substanz 0,6712 Grm. AgCl.

	Gefunden.		Es verlangt die Verbind.
	I.	II.	$NH_3(C_{10}H_{11})Cl + PtCl_2$
Cl	36,76 p. C.	36,68 p. C.	36,32 p. C.

Dieses Platinsalz wurde in das Goldsalz, welches ich mit d bezeichne, umgewandelt. Dasselbe zeigte ganz die Eigenschaften, wie ich sie dies. Journal Bd. LXX, pag. 42 vom Monamylammoniumgoldchlorid angegeben habe. Die Mutterlauge des vorigen Platinsalzes gab mit Platinchlorid abermals einen Niederschlag (e), der sich dem vorigen als gleich zusammengesetzt ergab. Ein neuer Zusatz von Platinchlorid brachte nun keine Krystallisation irgend eines Doppelsalzes hervor, so dass ich jetzt zur Trennung der rückständigen Basen Goldchlorid anwendete. Immerhin musste ich erst die Chlorverbindungen der Amine darstellen, ehe ich das letztere Fällungsmittel gebrauchen konnte. Die Fällung mit Goldchlorid wurde fractionirt vorgenommen, jede Fällung aus Wasser umkrystallisirt, die Mutterlauge jedesmal im Vacuum concentrirt, wodurch oft mehrere Krystallisationen erhalten wurden, die ich sofort der Analyse unterwarf.

Erste Fällung.

I. 0,2547 Grm. über SO_3 getrocknet gaben 0,340 Grm. AgCl.

II. 0,2958 Grm. gaben 0,155 Grm. CO_2 und 0,0917 Grm. HO.

Zweite Fällung.

III. 0,322 Grm. gaben 0,144 Grm. Au und 0,4185 Grm. AgCl.

Die Mutterlauge erster Fällung.

Erste Krystallisation. IV. 0,3235 Grm. trockne Substanz lieferten 0,1505 Grm. Au und 0,4335 Grm. AgCl.

Zweite Krystallisation. V. 0,087 Grm. gaben 0,0385 Grm. Au.

Die dritte Krystallisation erhielt ich in prachtvoll goldglänzenden, orangefarbenen, zu Büscheln vereinten Nadeln, wovon VI. 0,0653 Grm. Substanz 0,0335 Grm. Au und 0,0947 Grm. AgCl gaben.

Mutterlauge der zweiten Fällung.

Erste Krystallisation. VII. 0,1155 Grm. Substanz gaben 0,0515 Grm. Au und 0,1485 Grm. AgCl.

Zweite Krystallisation enthielt in 0,1003 Grm. 39,4 p. C. Au und 32,6 p. C. Cl.

Das Goldsalz, ebenfalls aus Wasser umkrystallisirt, lieferte folgende Werthe:

VIII. 0,6058 Grm. gaben 0,2796 Grm. Au und 0,823 Grm. AgCl.

IX. 0,5835 Grm. gaben 0,3008 Grm. CO_2 und 0,1847 Grm. HO.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes wurde eine erste (X.), zweite (XI.) und dritte (XII.) Krystallisation erhalten.

X. 0,2377 Grm. gaben 0,3185 Grm. AgCl.

XI. 0,2637 Grm. gaben 0,1218 Grm. Au und 0,3530 Grm. AgCl.

XII. 0,1284 Grm. gaben 0,1740 Grm. AgCl.

Das Platinsalz C wurde ebenfalls analysirt.

0,3375 Grm. desselben gaben 0,280 Grm. Kaliumplatinchlorid (das Platin wurde durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali gefällt). Der Platinsalmiak bestand demnach aus Monamylammoniumplatinchlorid, welches

	verlangt:	Gefunden*):
Pt	33,66	33,51
Cl	36,32	36,15

Die Base aus dem vorgenannten Platinsalze wurde in das betreffende Goldsalz übergeführt.

XIII. 0,4745 Grm. desselben gaben bei 100° getrocknet 0,2195 Grm. Au und 0,636 Grm. AgCl.

*) Vergleiche hiermit Müller's Mittheilung, ds. Journ. Bd. LXX, pag. 67 und 68.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass die Destillationsprodukte C und D ausser NH_3 folgende Basen enthielten:

Aethylamin, Monamylamin, Monocaproylamin*). Dieselben wurden in folgender Weise nach einander erhalten:

			Analyse
Erste Platinfällung	gab	NH_3	Analyse
Zweite Platinfällung. Goldsalz	„	$NH_2(C_{10}H_{11})$	VIII u. IX
Aus der Mutterlauge d. Goldsalzes:			
1. Krystallisation	gab	„	X
2. Krystallisation	„	„	XI
3. Krystallisation	„	„	XII
Dritte Platinfällung. Goldsalz	„	„	XIII
Erste Goldfällung (umkrystallisirt)	„	„	I u. II
Mutterlauge. 1. Krystallisat.	„	„	IV
2. Krystallisat.	„	$NH_2(C_{12}H_{13})$	V
3. Krystallisat.	„	$NH_2(C_4H_5)$	VI
Zweite Goldfällung (umkrystallisirt)	„	$NH_2(C_{12}H_{13})$	III
Mutterlauge. 1. Krystallisat.	„	„	VII
2. Krystallisat.	„	jedenfalls Caproylamin.	

Hierauf mag die Zusammenstellung der Zahlenresultate folgen.

Monamylammoniumgoldchlorid, $NH_3(C_{10}H_{11})Cl + AuCl_3$,

	verlangt:	gefunden:								
	p.C.	I	II	IV	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
C	14,05		14,29			14,06				
H	3,28		3,44			3,52				
Cl	33,26	33,02		33,13	33,59		33,21	33,12	33,42	33,17
Au	46,13			46,64	46,15			46,19		46,26

Monäthylammoniumgoldchlorid, $NH_3(C_4H_5)Cl + AuCl_3$,

	verlangt:	gefunden in VI:
Cl	36,88 p. C.	36,90
Au	51,17 „	51,30

Monocaproylammoniumgoldchlorid, $NH_3(C_{12}H_{13})Cl + AuCl_3$,

	verlangt:	gefunden in:		
		III	IV	V
Cl	32,19 p. C.	32,19		31,79
Au	44,67 „	44,73	44,30	44,59

*) Vgl. hiermit Müller's Mittheil., ds. Journ. Bd. LXX, p. 67 u. 68.

Durch Behandlung des Monamylamins mit Jodäthyl, darauf folgende Destillation der entstehenden Jodverbindung mit Kalilauge und Darstellung des betreffenden Salmiaks konnte ich das *Monamylodiäthylammoniumchlorid* erhalten, das aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch concentrirte Goldchloridlösung als eine Oelschicht fällbar war, die in der Flüssigkeit zu Boden sank. Nach kurzer Zeit jedoch hatte sich dieselbe in goldgelbe, concentrisch gruppirte Flitter umgesetzt. Auch aus der darüber stehenden Flüssigkeit schieden sich einige dergleichen ab. Dieses Goldsalz war leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger löslich in kaltem Wasser. Ich versuchte, aus der alkoholischen Lösung wieder Krystalle zu erhalten, erhielt aber dafür eine schmierige Masse. Die Krystalle enthielten 40,30 p. C. Au, was ziemlich gut mit dem Goldgehalte des $NH(C_{10}H_{11})(C_4H_5)_2Cl + AuCl_3$ übereinstimmte (verlangt werden 40,78 p. C. Au).

Untersuchung der Salmiakportionen E und F.

Die erste Fällung der alkoholischen Lösung dieser Salmiake mit Platinchlorid bestand aus $NH_4Cl + PtCl_2$, nie konnte Monomethylsalmiak entdeckt werden, der sich allemal unter den ersten Fällungen hätte befinden müssen.

0,184 Grm. Platinsalz lieferten 0,081 Grm. oder 44,0 p. C. Pt. $NH_4Cl + PtCl_2$ fordert bekanntlich 44,22 p. C. Pt. Die dritte Fällung erst enthielt Amine und wurde, wie auch die vierte Fällung, in die Goldsalze übergeführt. Die vierte Fällung wurde unter Zusatz von absolutem Aether vorgenommen, in der Flüssigkeit befanden sich alsdann nur Spuren von den Aminen.

Goldsalz von der ersten Fällung erhalten:

I. 0,1085 Grm. umkrystallisirter Substanz gaben 0,050 Grm. Au. Aus der Mutterlauge dieses Salzes, die im Vacuum concentrirt wurde, schieden sich sehr schöne Krystallblättchen ab.

II. 0,2838 Grm. derselben gaben 0,127 Grm. Au. Aus den letzten Krystallen stellte ich den Salmiak wieder dar und fällte ihn fractionirt mit Goldchlorid. Die erste Fällung enthielt in (III.) 0,1625 Grm. Substanz 0,0725 Grm. Au.

Aus der 4. Fällung wurden gleichfalls Goldsalze durch fractionirte Fällung dargestellt.

Erste Präcipitation.

IV. 0,221 Grm. Srm. Substanz gaben 0,1025 Grm. Au und 0,2975 Grm. AgCl.

Zweite Fällung.

V. 0,241 Grm. Substanz lieferten 0,1112 Grm. Au und 0,3261 Grm. AgCl.

Hieraus ergiebt sich, dass E und F ausser NH_3 Monamylamin und Monocaproylamin enthielten, denn:

	$NH_3(C_{10}H_{11})Cl + AuCl_3$ verlangt:	gefunden in: I	IV	V
Cl	33,26 p. C.		33,29	33,47
Au	46,13 „	46,10	46,38	46,14

	$NH_3(C_{12}H_{13})Cl + AuCl_3$ verlangt:	gefunden in: II	III
Au	44,67 p. C.	44,75	44,61

Die Salzportionen G, H, I und K wurden ebenfalls wie die früheren behandelt, aber nachdem der Salmiak NH_4Cl daraus entfernt worden war, brachte ich die restirenden Aminsalze unabsichtlich mit denen von A und B zusammen. Das unter AB mit a bezeichnete Platinsalz war, was ich nachträglich bemerke, aus A, B, G und H erhalten worden. Dasselbe wurde in die betreffenden Goldsalze übergeführt. Die erste Krystallisation bestand aus goldglänzenden Blättchen.

I. 0,1665 Grm. dieser Substanz gaben 0,073 Grm. Au und 0,2117 Grm. AgCl. Die zweite Krystallisation bestand theils aus orangefarbenen, compacten, tafelförmigen Krystallen, die sich leicht von beigemengten, zolllangen, vierseitigen, inwendig hohlen Prismen eines andern Goldsalzes trennen liessen.

II. 0,3158 Grm. der tafelförmigen Krystalle gaben 0,1425 Grm. Au und 0,408 Grm. AgCl. Die erhaltenen Prismen waren wasserfrei und wurden, mit Wasser zusammengebracht, opak; in dem einen Falle waren sie zu einem gelben Pulver ($NH_3(C_{10}H_{11})Cl + AuCl_3$) zerfallen. Unter. 100° C. schon fing diese Verbindung zu schmelzen

an. Bei Behandlung mit Kalilauge entwickelte sich Amylamin. Auch wurde daraus nach der dritten Destillation das Goldsalz des Amylamins erhalten. Die Entstehung dieses Salzes scheint abzuhängen von der Menge der vorhandenen freien Salzsäure.

III. 0,139 Grm. dieser Substanz gaben 0,0502 Grm. Au und 0,1751 Grm. AgCl.

Die dritte Krystallisation bestand gleichfalls aus diesem Salze; es gaben:

IV. 0,1572 Grm. desselben 0,0575 Grm. Au und 0,2075 Grm. AgCl.

Aus beiden zuletzt angegebenen Substanzen stellte ich mir die Chlorverbindung der Base wieder dar, behandelte dieselbe in der sauren Lösung wiederum mit Goldchlorid und erhielt ganz das frühere Salz wieder. Es gaben von diesem:

V. 0,1437 Grm. 0,0527 Grm. Au und 0,1885 Grm. AgCl.

In A, B, G, H, I und K waren demnach ausser Ammoniak und bedeutenden Quantitäten von Trimethylamin geringe Mengen von Amylamin und Caproylamin enthalten. Für

Monamylammoniumgoldchlorid

	fand ich in I:	berechnet:
Cl	33,2 p. C.	33,26 p. C.
Au	46,4 „	46,13 „

und für Monocaproylammoniumgoldchlorid*):

	wurde gefunden:	berechnet:
Cl	32,32 p. C.	32,19 p. C.
Au	45,12 „	44,67 „

Das Goldsalz, welches in Prismen krystallisirte, gab folgende Procentzahlen in:

	III	IV	V
Cl	31,00	32,69	32,45
Au	35,86	36,37	36,67

*) Ich habe das Salz II. als Monocaproylammoniumgoldchlorid angeführt, meine aber vielmehr, dass dieses Salz anstatt Monocaproylamin eine andere Base enthalten habe, was ich aus der Krystallform schliessen zu dürfen glaube.

Da dieses Salz anstatt 4 Atome Cl 5 Atome Chlor in leicht beweglichem Zustande enthält, überdies beim Behandeln mit Wasser nur das Goldsalz des Amylamins gab, so möchte man glauben, dass dasselbe, wenn man die erhaltenen Zahlen berücksichtigt, $2(NH_3(C_{10}H_{11})Cl) + AuCl_3$ gewesen sei. Dieses verlangt nämlich:

Au	35,79	p. C.
Cl	32,24	„

Endlich komme ich zu dem unter AB mit b bezeichneten Platinsalz zurück. Dasselbe hatte sich nach und nach gebräunt, bei der Behandlung mit kochendem verdünnten Alkohol liess es eine schwarzbraune Masse zurück. Das beim Erkalten der Lösung in goldglänzenden Blättchen auskrystallisirende Salz wurde abfiltrirt, ausgepresst und davon zwei Analysen veranstaltet, die in der Weise ausgeführt werden sollten, dass man das Platin und Chlor durch essigsaures Kali ausfällte. Allein sichere Resultate waren nicht zu erwarten, da das Pt durch Kalium nur theilweise fällbar war. Während bei anderer Gelegenheit die alkoholische Lösung irgend eines Platindoppelsalzes durch essigsaures Kali vollständig entfärbt wurde, behielt sie in diesem Falle eine intensiv braungelbe Färbung. Natürlicher Weise musste ich das Atomgewicht des Salzes viel zu hoch erhalten, so gaben z. B. 0,2415 Grm. 0,133 Grm. Kaliumplatinchlorid, woraus sich das immense Atomgewicht des Platinsalzes zu 443 berechnet, anstatt etwa 270, welche Zahl für das noch unveränderte Salz erhalten wurde.

LXXXVIII.

Ueber die Methylphosphorsäuren.

Die Aetherphosphorsäuren, die man bisher nur durch directe Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol darzustellen wusste, bilden sich nach Dr. H. Schiff auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Alkohole. Der

Verf. hat auf diese Weise die Methylphosphorsäuren gewonnen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 334).

Wenn man zu Holzgeist Phosphoroxychlorid setzt, so entweichen unter starker Erwärmung Dämpfe von Salzsäure und Chlormethyl und in der dunkelrothen Lösung befindet sich hauptsächlich Methylphosphorsäure und etwas Bimethylphosphorsäure. Lässt man die Einwirkung beider Substanzen in abgekühltem Gefäss und unter allmählicher Eintragung des Holzgeistes vor sich gehen, so entsteht fast nur

Bimethylphosphorsäure. Diese bleibt nach dem Erhitzen im Wasserbade als Syrup zurück, zersetzt sich aber nach einiger Zeit darin. Sie ist stark sauer, in Alkohol und Aether löslich; in siedendem Wasser zerlegt sie sich. Ihre Salze sind ungefärbt, ziemlich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löslich und geben bei trocknem Erhitzen dieselben Produkte wie die freie Säure: Holzgeist, brennbare Gase und Phosphorsäure. Die Salzlösungen darf man nur bei gelinder Wärme eindampfen, sonst zersetzen sie sich.

Das *Barytsalz* bildet glimmerglänzende Blättchen, die bei 160° getrocknet aus $PO_2 \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\Ba\end{matrix}\right\} O_6$ bestehen und in Weingeist fast unlöslich sind.

Das *Strontiansalz* scheidet sich aus alkoholischer Lösung in seidenglänzenden Krystalllamellen aus:

$$PO_2 \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\Sr\end{matrix}\right\} O_6 + 2\dot{H}.$$

Das *Kalksalz* bildet warzige Drusen, bei 150° getrocknet $= PO_2 \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\Ca\end{matrix}\right\} O_6$.

Das *Magnesiasalz* und *Zinksalz* sind leicht löslich. Das *Bleisalz* fällt durch Aether aus der concentrirten Lösung. Eisen- und Kupfersalz scheinen ebenfalls leicht löslich, aber Silberoxyd-, Quecksilber- und Kobaltsalze geben weisse Niederschläge.

Die *Methylphosphorsäure* entsteht auch aus Phosphorsuperchlorid und Holzgeist, offenbar durch eine secundäre Einwirkung des zuerst sich bildenden Phosphoroxychlorids.

Ihre Salze sind viel schwerer löslich, als die der Bimethylphosphorsäure und lassen sich daher leicht von letzteren trennen.

Das *Kalksalz* bildet glänzende Blätter,

$$PO_2 \left. \begin{matrix} (C_2H_3) \\ Ca_2 \end{matrix} \right\} O_6 + 4\dot{H},$$

die an der Luft matt werden.

Das *Barytsalz* ist, wie der ätherphosphorsaure Baryt, in siedendem Wasser weniger löslich als in kaltem und scheidet sich in glänzenden Blättern ab,

$$PO_2 \left. \begin{matrix} (C_2H_3) \\ Ba_2 \end{matrix} \right\} O_6 + 4\dot{H},$$

die an der Luft unter Wasserverlust matt werden.

Der Verf. hat auch versucht, die Aether der Molybdän- und Wolframsäure aus den betreffenden Oxychloriden zu bereiten, aber die Zerlegung war wie beim Chloroform, es bildeten sich nur die resp. Säuren.

Mit Sulphophosphorylchlorid, PS_2Cl_3, bildet der Holzgeist eine Aethersäure, deren Barytsalz löslich ist. Ihre Lösung entwickelt beim Kochen Methylmercaptan oder Sulphuret.

LXXXIX.

Ueber Tricapronylamin und Bimethylamin.

Als Vervollständigung zur Kenntniss dieser Base (s. dies. Journ. LXXI, 171) theilt Dr. T. Petersen noch Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 312 u. 317):

Man gewinnt auch statt auf die früher (a. a. O.) angegebene Weise das Tricapronylamin durch Erhitzen des sauren schwefligsauren Oenantholammoniaks für sich in einer zugeschmolzenen Röhre bei 260 — 270°, und zwar wird dann, freilich bei geringerer Ausbeute, die Base reiner. Es bildet sich hierbei schwefelsaures Ammoniak, Schwefel und etwas Kohlensäure, auch bleibt ein Theil des Aldehyds

unzersetzt. Durch Destillation mit etwas Kali erhält man die Base als blassgelbes Oel.

Die ebenfalls schon früher erwähnte Jodverbindung der Aethylbase, des Tricapronyläthylammoniums, ist kirschroth, löst sich leicht in Alkohol und Aether und verliert bei 120° Jod.

Die Salze des Tricapronylamins sind alle nicht krystallisirbar, sie bilden ölige Massen, bald schwerer, bald leichter als Wasser.

Die Chlorwasserstoff-Verbindung wurde aus der im Wasserstoffstrom rectificirten Base durch Zuleiten von trocknem salzsauren Gas dargestellt und war nach Entfernung des überschüssigen Gases durch Wasserstoff eine rothe Flüssigkeit, die eine der Berechnung entsprechende Menge Stickstoff und Chlor enthielt. Ihr Platinchloridsalz ist schon früher beschrieben.

Schwefelsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung der Base ölige Tropfen aus, die zu Boden sinken und augenscheinlich das schwefelsaure Salz sind.

Die Quecksilberchlorid-Verbindung scheidet sich bei Zusatz von alkoholischer Sublimatlösung zur salzsauren Lösung der Base ebenfalls ölartig aus, löst sich leicht in Alkohol und Aether und bildet in letzterer Lösung eine weisse, fadenziehende, zerfliessliche Masse.

Die Entstehung des Tricapronylamins aus dem Oenanthylaldehyd war unter Abscheidung von Kohlensäure vor sich gegangen und es war daher nicht unwahrscheinlich, dass auch andere Aldehyde sich so verhalten könnten. War dies der Fall beim gewöhnlichen Aldehyd, so konnte Gössmann die dabei erhaltene Base, die er als Aethylamin beschreibt (s. dies. Journ. LXV, 244), mit Bimethylamin verwechselt haben, welches mit Aethylamin isomer ist. So hat es sich bei wiederholten Versuchen in der That herausgestellt.

Es wurde zweifach-schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 140—150° erhalten, mit Salzsäure ausgekocht, wobei Aldehyd und Kohlensäure entwichen, vom Schwefel abfiltrirt und das zur Trockne gedampfte salzsaure Filtrat mit Alkohol-Aether ausge-

zogen. Die Lösung gab ein Platin-Doppelsalz, welches etwa $^2/_3$ Platinsalmiak enthielt und nur $^1/_3$ der Alkoholbase.

Eine andere bemerkenswerthe Zersetzung, bei welcher ebenfalls Bimethylamin auftrat, erlitt die wässrige Lösung des sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks im Kochen. Es destillirte zuerst eine ammoniakalische Flüssigkeit über, dann Zweifach-Schwefeläthyl, schwefligsaures und essigsaures Ammoniak und Ammoniumpolysulphurete. Nachdem der Geruch des Schwefeläthyls verschwunden, ging unter fortdauernder Kohlensäure-Entwicklung Bimethylamin über. In der Retorte blieben Schwefel, schwefelsaures Bimethylamin, schwefelsaures, schwefligsaures, essigsaures und kohlensaures Ammoniak.

Das durch Kali zersetzte salzsaure Bimethylamin gab ein Gas, welches getrocknet in Jodäthyl aufgefangen und damit bei 100° längere Zeit erhitzt tafelförmige farblose Krystalle von *Bimethylbiäthylammoniumjodid*,

$$N \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} J$$

lieferte, welche in Alkohol und Wasser sich leicht lösten. Aus dem Jodid wurde vermittelst Silberoxyd die Base und aus dieser das Chlorid und das Platinchlorid-Doppelsalz gewonnen, welches prismatische und tafelförmige, leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether lösliche Krystalle, $NC_{12}H_{16}Cl + PtCl_2$, gab.

Das *Bimethylamin* ist ein brennbares Gas von stark ammoniakalischem Geruch.

Das *salzsaure Bimethylamin* bildet weisse, leicht schmelzbare und sehr hygroskopische Krystallblätter, die schwer in Alkohol sich lösen. Das *Platinchlorid-Doppelsalz* scheidet sich als gelber Niederschlag $\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} NHCl + PtCl_2$ aus, schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol und Aether.

XC.

Ueber Chlorbenzoësäure.

Aus dem Chlorbenzoylchlorür, welches man bei der Destillation des Sulphobenzoylchlorürs erhält (s. ds. Journ. Bd. LXXI, p. 423), bildet sich durch Kochen mit Wasser Salzsäure und Chlorbenzoësäure. Am leichtesten stellt man sie durch Behandlung des Chlorürs mit Kali und Zersetzung der kalischen Lösung mit Salzsäure dar. Die aus der heissen Lösung ausgeschiedenen gelben Nadeln entfärben sich nur durch Binden an eine Basis und Zersetzen des Salzes. Die Säure bildet kleine concentrisch vereinigte Prismen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind, bei ca. 140° schmelzen, schon früher sublimiren und die Zusammensetzung

$$C_{14}H_5ClO_4$$

besitzen.

Von dieser Säure haben H. Limpricht und L. v. Uslar (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 259) folgende Verbindungen dargestellt:

Das *Barytsalz* bildet kleine, nadelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle, $C_{14}H_4BaClO_4 + 3\dot{H}$, die bei 110° ihr Wasser verlieren.

Das *Kalksalz* leicht lösliche Schuppen, $C_{14}H_4CaClO_4 + 3\dot{H}$, verlieren bei 100° ihr Wasser.

Das *Silbersalz* mikroskopische Nadeln, $C_{14}H_4AgClO_4$, schwer löslich.

Das *Kali-* und *Natronsalz* trocknen gummiartig ein, das Ammoniaksalz verliert beim Verdunsten fast sein ganzes Ammoniak. Das Bleisalz scheidet sich als weisser Niederschlag aus, der bei 100° theilweis schmilzt und gelb wird. Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag.

Den *Chlorbenzoëäther*, $C_{14}H_4Cl(C_4H_5)O_4$, erhält man durch Erhitzen des Chlorürs mit Weingeist oder der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium. Er riecht ähnlich wie Benzoëäther und siedet bei 245°. In einer Mischung von

2 Th. $\dot{H}\dddot{S}$ und 1 Th. $\dot{H}\dddot{N}$ löst er sich und bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein allmählich krystallisirendes Oel von *Nitrochlorbenzoëäther* aus, dessen Krystalle aus Weingeist gross und farblos zu erhalten sind.

Die *Nitrochlorbenzoësäure* entsteht bei Lösung der Chlorbenzoësäure in rauchender Salpetersäure.

Aus der mit Wasser vermischten Lösung scheiden sich nach einigen Tagen wasserhelle Tafeln, $C_{14}H_4(NO_4)ClO_4$, aus, die in Weingeist und Aether leicht löslich sind, in warmem Wasser schmelzen, sich in kochendem lösen, aber nicht wieder ausscheiden. Die trockne Säure schmilzt bei 118°. — Das *Barytsalz* stellt warzige Krystalle dar,

$$C_{14}H_3(NO_4)ClBaO_4 + 2\dot{H},$$

die bis 100° ihr Wasser verlieren. — Das *Silbersalz* fällt aus concentrirten Lösungen in glänzenden Blättchen, die sich beim Kochen nicht schwärzen und wie es scheint 1 At. Krystallwasser enthalten.

Chlorbenzoylchlorür, auf die oben erwähnte Art gewonnen, siedet bei 285°, ist gelblich und enthält namhafte, nicht zu entfernende Verunreinigungen. Das aus der Chlorbenzoësäure mittelst Phosphorchlorid dargestellte ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 225° Siedepunkt. Man erhält daraus durch Auflösen in concentrirtem Ammoniak

Chlorbenzamid, $N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4ClO_2\\H\\H\end{matrix}\right.$, welches sich in gelben Blättern abscheidet. Diese sind leicht in Weingeist und heissem, wenig in kaltem Wasser löslich, schmelzen bei 122° und sublimiren zu einem geringen Antheil.

Die von Chiozza aus der Salicylsäure dargestellte Chlorbenzoësäure (s. dies. Journ. LVII, 28) ist nicht identisch mit der aus der Sulphobenzoësäure gewonnenen. Das Barytsalz der Chlorbenzoësäure der Verf. enthielt 3 At. $\dot{H}$ und schmolz bei 140°, das der Säure von Chiozza ist wasserfrei und schmilzt bei 130°. Ebenso unterschieden sich die Kalksalze: das aus Sulphobenzoësäure enthält 3, das aus Salicylsäure 2 At. Krystallwasser.

XCI.
Verbindungen der Anthranilsäure mit Säuren.

Um die Analogie des Leucins mit der Anthranilsäure zu prüfen, hat W. Kubel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 236) Verbindungen der letzteren mit Säuren darzustellen versucht, eine Eigenschaft, die man bisher an dieser Säure noch nicht kannte.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der verschiedenen Verbindungen ist die salzsaure, welche durch Fällung mit betreffenden Silbersalzen die andern liefert.

Salzsaure Anthranilsäure, $C_{14}H_7NO_4,HCl$, bildet sich sowohl bei Behandlung der Anthranilsäure mit trocknem Chlorwasserstoffgas, als durch Lösen der Säure in warmer concentrirter Salzsäure. Im letztern Fall erhält man feine Nadeln, die 20,44 p. C. Chlor enthalten, die Rechnung verlangt 20,46 p. C. Erhitzt liefert die Substanz ein Sublimat mit den Reactionen des salzsauren Anilins.

Salpetersaure Anthranilsäure, $C_{14}H_7NO_4,\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in grossen prismatischen Krystallen aus, die leicht in kochendem Weingeist löslich sind. Sie scheint eine Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd, aber nicht mit salpetersaurer Baryterde einzugehen.

Schwefelsaure Anthranilsäure, $C_{14}H_7NO_4,\dot{H}\dddot{S}$, bildet concentrisch vereinigte Nadeln.

Oxalsaure Anthranilsäure, $C_{14}H_7NO_4,\dot{H}\dddot{\bar{C}}$, krystallisirt in seidenglänzenden Schuppen.

XCII.
Zusammengesetzte Aether des Cetylalkohols.

Von dieser Classe von Verbindungen hat G. Becker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 219) folgende dargestellt: das essigsaure und benzoësäure und das Aethyl- und Amyl-Cetyloxyd.

Essigsaurer Cetyläther, $C_{32}H_{33}O, C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht durch Behandlung des Cetylalkohols mit Essigsäure und Salzsäure oder Schwefelsäure. Durch Zusatz von Wasser scheidet er sich aus der Lösung aus und durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man ihn rein. Anfangs ölartig abgeschieden, erstarrt er nach einiger Zeit zu nadelförmigen Krystallen. Er schmilzt bei 18,5° C. und besteht obiger Formel gemäss in 100 Th. aus:

		Berechnet.
C	76,0	76,0
H	13,0	12,7

Benzoësaurer Cetyläther, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$, aus Chlorbenzoyl und Cetylalkohol bereitet, in Aether gelöst und daraus mittelst Weingeist gefällt, bildet krystallinische Schuppen, die bei 30° schmelzen, leicht in Aether und schwer in Weingeist löslich sind. Zusammensetzung in 100 Th.:

		Berechnet.
C	78,5	79,4
H	11,5	10,9

Aethyl-Cetyläther, $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, aus Aethernatron und Jodäthyl gewonnen, krystallisirt aus Weingeist in Blättchen, die bei 20° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether sich lösen. Zusammensetzung in 100 Theilen:

		Berechnet.
C	80,5	80,0
H	13,6	13,3

Amyl-Cetyläther, $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$, auf analoge Art wie der

vorige gewonnen, ist demselben auch sehr ähnlich. — Schmelzpunkt 30°. Zusammensetzung in 100 Theilen:

		Berechnet.
C	79,6	80,7
H	13,8	14,1

XCIII.
Eine Modification des sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks.

Die Verbindung von Aldehyd, Ammoniak und schwefliger Säure, nach Redtenbacher's Methode dargestellt, lässt sich bekanntlich nicht umkrystallisiren. Wenn aber nach Dr. T. Petersen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 324) die zerflossene Verbindung von Aldehyd-Ammoniak, die sich unter Aether-Alkohol ansammelt, von dem meisten Aether-Alkohol befreit und die braune Flüssigkeit mit schwefliger Säure gesättigt wird, so erhält man beim vorsichtigen Verdampfen dieser Lösung Krystallkrusten eines gelben Salzes, die durch Waschen mit Alkohol farblos werden. Diese Krystalle zerlegen sich mit Säuren in Aldehyd, schweflige Säure und ein Ammoniaksalz, bleiben bis 100° unverändert und haben die Zusammensetzung des zweifach-schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks,

$$C_4H_4O_2NH_3\ddot{S}_2.$$

									Berechn.
C	18,561	19,1							19,2
H	5,845	—							5,6
N	—	—	11,214	11,21	10,89	11,3			11.2
S	—	—	—	—	—	—	25,935	25,7	25,6
O									38,4

Diese Verbindung lässt sich umkrystallisiren und unterscheidet sich von der ihr isomeren leicht zerlegbaren durch das verschiedene Aeussere und die grössere Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser.

XCIV.
Ueber ein neues Reagens auf Stickstoff-Basen.

Von

Dr. **Sonnenschein**.

Phosphormolybdänsäure giebt nach früher schon von mir mitgetheilten Beobachtungen in sauren Lösungen mit Ammoniaksalzen eine durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnete Verbindung*).

Fortgesetzte Untersuchungen über das Verhalten dieser Säure gegen andere dem Ammoniak entsprechende Körper haben ergeben, dass sie sich gegen die übrigen stickstoffhaltenden Basen fast ohne Ausnahme ähnlich verhält.

Ehe ich näher zu den erlangten Resultaten übergehe, will ich hier noch einmal die praktisch bewährteste Darstellungsweise einer das oben erwähnte Reagens enthaltenden Lösung angeben.

„Molybdänsaures Ammoniak wird durch phosphorsaures Natron gefällt, der wohl ausgewaschene gelbe Niederschlag in Wasser suspendirt und mit kohlensaurem Natron bis zur vollständigen Auflösung erwärmt. Diese wird bis zur Trockniss abgedampft und dann zur vollständigen Verjagung des Ammoniaks geglüht. Ist hierbei die Molybdänsäure theilweise reducirt worden, so wird der geglühte Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und das Glühen wiederholt. Nun wird die erhaltene trockne Salzmasse mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt und dann mit so viel Wasser vermischt, dass aus 1 Theil der trocknen Salzmasse 10 Th. Lösung entstehen. Diese nach dem Filtriren goldgelbe Flüssigkeit muss möglichst geschützt vor dem Einfluss ammoniakalischer Dämpfe aufbewahrt werden.“

---

*) Dies. Journ. LVI, 5.

Setzt man zu einer solchen Lösung Ammoniak, irgend in Alkaloïd oder ein Salz derselben, so entsteht, auch enn nur eine verschwindend geringe Menge verwendet ird, ein Niederschlag, der wie folgt beschaffen ist:

von	Aethylammonium	hellgelb	flockig,
	Diäthylammonium	do.	do.
	Triäthylammonium	do.	do.
	Teträthylammonium	do.	do.
	Mercuroteträthylammonium	do.	do.
	Mercuramin	do.	pulverig,
	Methylammonium	do.	flockig,
	Dimethylammonium	do.	do.
	Trimethylammonium	do.	do.
	Tetramethylammonium	do.	do.
	Amylammonium	do.	do.
	Diamylammonium	do.	do.
	Triamylammonium	do.	do.
	Tetramylammonium	do.	do.
	Mercurotetramylammonium	do.	do.
	Anilin	do.	do.
	Morphium	do.	do
	Narcotin	bräunlichgelb	do.
	Chinin	weissgelb	do.
	Cinchonin	do.	do.
	Codeïn	bräunlichgelb	voluminös,
	Strychnin	weissgelb	do.
	Brucin	ochergelb	flockig,
	Veratrin	hellgelb	do.
	Jervin	do.	do.
	Aconitin	do.	do.
	Emetin	do.	do.
	Theïn	hellgelb	voluminös,
	Theobromin	do.	do.
	Solanin	citronengelb	pulverig,
	Atropin	hellgelb	flockig,
	Colchicin	orangegelb	do.
	Delphinin	graugelb	voluminös,
	Berberin	schmutziggelb	flockig,
	Chinolin	citronengelb	do.

Sinamin	schwefelgelb	flockig,
Daturin	hellgelb	do.
Coniin	do.	voluminös,
Nicotin	do.	do.
Piperin	braungelb	flockig.

Diese Niederschläge verhalten sich im Allgemeinen dem früher beschriebenen phosphormolybdänsauren Ammoniak analog. Sie sind in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur, unlöslich oder sehr schwer löslich. Am unlöslichsten in verdünnter Salpetersäure. Contentrirte Salpetersäure löst sie theilweise beim Kochen zu einer klaren, beim Erkalten sich wieder trübenden Flüssigkeit auf.

Essigsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur kaum von Einfluss, beim Kochen aber löst sie den Niederschlag auf und und scheidet ihn beim Erkalten wieder grösstentheils ab. Zuweilen erhält der Niederschlag hierbei ein etwas verändertes Ansehen, so z. B. wird der ursprünglich hell gefärbte Morphium-Niederschlag als braungelbes Pulver aus der Essigsäure wieder ausgeschieden.

In Oxalsäure ist der Niederschlag in der Kälte ebenfalls unlöslich, beim Kochen löslich, ohne beim Erkalten wieder ausgeschieden zu werden.

Weinsteinsäure und Citronensäure verhalten sich ähnlich, bei letzterer findet leicht eine Reduction der Molybdänsäure statt.

In kaustischen, kohlensauren, borsauren und phosphorsauren Alkalien ist der Niederschlag, meistens unter Abscheidung des Alkaloïds, leicht löslich, etwas schwieriger in essigsauren und weinsteinsauren Alkalien.

Alkalische Erden und die Verbindungen derselben mit Kohlensäure, so wie Silberoxyd, Bleioxyd und deren kohlensaure Salze zersetzen den Niederschlag bei längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsauren Erd- oder Metalloxydsalzes und Abscheidung des Alkaloïds. Hierdurch wird ein gutes Mittel geboten, aus dem Niederschlage das Alkaloïd abzuscheiden.

Wie schon erwähnt, entstehen die Niederschläge noch bei einer ausserordentlichen Verdünnung der Alkaloïd-Lösung. So z. B. bringt 0,000071 Grm. Strychnin in einem Cubik-Centimeter Lösung des Reagens noch einen sehr deutlichen Niederschlag hervor. Der Umstand, dass die Niederschläge in verdünnter Salpetersäure, die etwas von dem Reagens gelöst enthält, unlöslich ist, macht es nach direct angestellten Versuchen möglich, Alkaloïde *quantitativ* aus ihren Lösungen zu fällen, worüber ich noch das Nähere mittheilen werde.

Die meisten nicht Stickstoff haltenden organischen Verbindungen, wie Digitalin, Mekonin etc., geben keine Niederschläge, andere zu den Farbstoffen gezählten Körper geben zwar Niederschläge, jedoch sind dieselben von denen durch Basen hervorgebrachten sehr leicht zu unterscheiden. Aber auch einige Stickstoff haltende Körper verhalten sich gegen das Reagens indifferent. Zunächst alle Säuren, als: Cyanwasserstoffsäure, Hippursäure, Harnsäure etc. Dann aber noch, nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen: Harnstoff, Sinapolin und Asparagin.

Wollte man annehmen, dass der basischen Eigenschaft der in oben aufgezeichneter Reihe von Stickstoffverbindungen aufgeführten Körper das dem Ammoniak analoge Verhalten gegen das Reagens zuzuschreiben sei, so könnte die Nichtfällbarkeit des Harnstoffs und des Sinapolins auffallen, da beide ausgeprägtere basische Eigenschaften besitzen, als das in obiger Reihe befindliche Piperin.

Wird aber von dem Grade der Basität abgesehen und angenommen, dass nicht diese, sondern die Constitution der Stickstoffverbindungen das Verhalten gegen das Reagens bestimmt, dass nur Ammoniak- (Ammonium-) Basen Niederschläge hervorbringen, so könnte, wenn der Harnstoff als ein Amid betrachtet wird, die Abweichung im Verhalten durch die Annahme erklärt werden, dass die oben verzeichneten Basen zu den Ammoniak-Basen gehören. Demnach muss Piperin als aus einer Verbindung des mit dem Phenylamin isomeren Picolin, mit einem andern bisher nicht genauer definirbaren Stoff bestehend, einen Niederschlag geben, während die Amide: Asparagin, Harnstoff

und die Verbindungen derselben keine Niederschläge hervorbringen. Sinapolin gehört aber zu den Harnstoffverbindungen, da es nach den Untersuchungen von Hofmann und Cahours als Diallylharnstoff zu betrachten ist.

Das angegebene Verhalten giebt der erwähnten Verbindung eine ausgedehnte Anwendbarkeit in der Chemie.

Sie wird dadurch zunächst ein allgemeines Reagens auf Alkaloïde (nach oben, mit Ausschluss der Amide), welches vor den übrigen Reagentien dieser Art den Vorzug hat, dass es in sehr verdünnten und sauer reagirenden Auflösungen Niederschläge hervorbringt, und somit ein vortreffliches Mittel giebt, Auszüge organischer Körper auf ihren Alkaloïdgehalt zu prüfen, bei Körpern von zweifelhafter Natur sofort festzustellen, ob sie zu den Basen gehören u. s. w.

Ausser dem allgemeinern wissenschaftlichen Interesse, welches die Phosphormolybdänsäure nach den gegebenen Andeutungen darbietet, scheint dieselbe auch noch von praktischer Bedeutung werden zu können durch ihre Anwendung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Alkaloïde.

Es ist genugsam bekannt, dass bei Untersuchungen dieser Art die Haupt-Schwierigkeit darin besteht, aus organischen Gemengen diese Körper so abzuscheiden, dass die specielle charakteristische Reaktion damit vorgenommen werden kann. Diese Schwierigkeit wird bedeutend vermindert, wenn die Abscheidung des Alkaloïds aus einer sauren wässrigen Auflösung bewerkstelligt werden kann, weil hierbei von vornherein Körper, als Eiweiss, Fette etc. ausgeschlossen werden, welche bei dem weitern Gange der Untersuchung hinderlich sein können. Da nun die Phosphormolybdänsäure die Benutzung solcher Lösungen gestattet, also bedeutende Vortheile vor den übrigen gebräuchlichen Scheidungsmitteln darzubieten scheint, so habe ich zur Feststellung eines auf die Benutzung der-

selben basirten Untersuchungsganges verschiedene Versuche angestellt, von welchen ich einige hier mittheile:

I.

Der zerstossene Samen von *Colchicum autumnale* wurde mit Chlorwasserstoffsäure haltendem Wasser ausgezogen, der Auszug im Wasserbade concentrirt, von der während des Abdampfens abgeschiedenen braunen Masse abfiltrirt und nun so lange mit Phosphormolybdänsäure versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde mit Wasser, welches etwas Phosphormolybdänsäure enthielt, ausgewaschen und noch feucht mit kohlensaurem Baryt im Ueberschusse gemengt, die gewonnene Masse unter Umrühren im Wasserbade eingetrocknet und dann mit Aether ausgezogen.

Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges blieb eine amorphe glänzende gelblich gefärbte Masse zurück, von bitterm kratzenden Geschmack, welche ausserordentlich schwer krystallisirt erhalten werden konnte, dann aber ein Haufwerk von blumenkohlartigen Krystallen bildete. Dieser Körper übte eine ausserordentliche reducirende Kraft auf Goldchlorid aus, als der Versuch gemacht wurde, ein Doppelsalz mit demselben darzustellen. Mit Jodtinctur entstand damit eine braunrothe Masse, starke Salpetersäure wurde dadurch violett gefärbt. Ein Kaninchen, welchem etwas von diesem Körper (Colchicin?) eingegeben wurde, starb, nachdem es sehr vermehrte Darmentleerung gehabt hatte, nach ungefähr 6 Stunden. Der Inhalt des Magens und der Gedärme wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffstoffsäure ausgezogen, und mit dem erhaltenen Auszug wie mit dem aus dem Samen erhaltenen verfahren. Hierbei erhielt ich dieselbe in Aether und Alkohol lösliche Masse, welche sich gegen Jodtinctur und starke Salpetersäure vollständig eben so verhielt.

II.

Ein Loth gepulverte Krähenaugen wurden mit verschiedenen organischen Substanzen, als Amylum, Zucker, Milch etc. gemengt, und das Gemenge mehrere Wochen

stehen gelassen. Die in Fäulniss übergegangene Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, das Filtrat mit Phosphormolybdänsäure gefällt und der Niederschlag durch Digestion mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat zersetzt, dann getrocknet und mit Alkohol behandelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine krystallinische Masse zurück, in welcher sowohl Brucin als Strychnin auf die bekannte Weise dargethan werden konnte.

III.

60 Tropfen Opiumtinctur *Pharmaeop. Boruss.* wurden mit organischen Körpern verschiedener Art gemengt. Nach mehrwöchentlichem Stehen wurde die Masse wie oben behandelt. Hierbei erhielt ich eine deutliche Reaction auf Morphin.

IV.

Ein Gran Strychnin wurde mit vegetabilischen und animalischen Substanzen der verschiedensten Art gemengt. Die halbflüssige Masse blieb mehrere Monate stehen. Hierbei trat zuerst eine sehr starke Fäulniss ein, worauf die Masse allmählich eintrocknete, bis zuletzt eine stark verschimmelte trockne Substanz zurückblieb. Diese wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen und der Auszug in 2 gleiche Theile getheilt. Der eine Theil wurde mit Phosphormolybdänsäure ohne Weiteres gefällt und der Niederschlag mit kaustischer Baryterde im Ueberschuss gemengt und eingetrocknet. Die eingetrocknete Masse mit Alkohol behandelt, lieferte eine Lösung, die, selbst braun gefärbt, einen bräunlich gefärbten Rückstand beim Verdunsten hinterliess, in welchem deutlich Krystalle wahrnehmbar waren. Diese gaben mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali die bekannte Strychnin-Reaction. — Der andere Theil der chlorwasserstoffsauren Lösung wurde mit einer heissen Auflösung von Chlorblei so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Nachdem dieser abfiltrirt und das überflüssige Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas entfernt worden war, entstand nach dem Filtriren eine helle Lösung, welche nach dem Ver-

jagen des Schwefelwasserstoffs mit Phosphormolybdänsäure den reinen hellgelben Niederschlag gab, aus welchem wie oben das Alkaloïd ausgeschieden und in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung war ungefärbter als bei dem vorhergehend befolgten Verfahren, und hinterliess fast ganz reine Strychninkrystalle, welche die bekannte Reaction auf eine ausgezeichnete Weise zeigten.

V.

Ein Kaninchen wurde mit einer Strychnin - Lösung, welche 1 Gran enthielt, getödtet. Der Cadaver wurde bis zur vollständigen Fäulniss liegen gelassen, und da hierbei alles zu einer fauligen Masse zergangen war, aus welcher sich keine bestimmten Theile mehr absondern liessen, so wurde das Ganze mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt und der Auszug mit Phosphormolybdänsäure gefällt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag war sehr voluminös und durch theilweise Reduction der Molybdänsäure grünlich gefärbt. Nachdem er durch kaustische Baryterde zersetzt war, wurde durch Alkohol eine sehr bitter schmeckende Auflösung erhalten, welche beim Verdunsten eine amorphe, zu einem durchscheinenden Firniss eintrocknende Masse lieferte, mit welcher die Strychnin-Reaction nicht deutlich erhalten werden konnte. Dieses war nur möglich, nachdem der Rückstand mehrere Male mit Aether behandelt und die erhaltenen Auszüge wieder verdunstet waren. Hierbei war eine dem Leim ähnliche Substanz als in Aether unlöslich ausgeschieden worden.

VI.

Da nun nach Vorhergehendem der durch das Reagens in einem Auszug organischer Körper entstandene Niederschlag neben dem Alkaloïd auch noch fremdartige färbende Stoffe und wie directe Versuche bestätigten, auch noch Leim enthalten kann*), so wird es in manchen Fällen nöthig, das aus dem Niederschlag abgeschiedene Alkaloïd

*) Leim wird durch Molybdänsäure vollständig aus seinen Lösungen gefällt.

vor Anstellung der speciellen Reaction zu reinigen. Der hierbei zu befolgende Weg wird durch die jedesmaligen Umstände bedingt. Manchmal ist es nützlich, vor Anwendung des Reagens die färbenden fremden Stoffe durch ein Metallsalz zu fällen, meistens aber ist es vorzuziehen, ohne Rücksicht auf die durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen färbenden Substanzen das Alkaloïd durch das Reagens zu fällen, es aus dem Niederschlag durch eine Basis abzuscheiden und dann erst zu reinigen, welches bei den in Aether löslichen am besten durch dieses Lösungsmittel geschieht.

VII.

Mit Berücksichtigung der angeführten Thatsachen kann nun folgender Gang zur Abscheidung von Alkaloïden aus organischen Gemengen befolgt werden:

Das Gemenge wird mit Wasser, welches mit Salzsäure stark angesäuert worden ist, wiederholt ausgezogen. Der Auszug bei 30° bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft, dann mit Wasser verdünnt und nach mehrstündigem Stehenlassen an einem kühlen Orte filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Phosphormolybdänsäure im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag filtrirt, mit Wasser, dem etwas Phosphormolybdänsäure und Salpetersäure zugesetzt worden, ausgewaschen und dann nach vollständigem Auswaschen noch feucht in einen Kolben gespült. Jetzt wird kaustischer Baryt bis zur alkalischen Reaction hinzugesetzt und nachdem der Kolben mit einem Entwicklungsrohr versehen worden, welches mit einem Salzsäure haltenden Kugelapparat in Verbindung steht, anfangs gelinde, dann stärker erhitzt. Ammoniak und die etwa vorhandenen flüchtigen Alkaloïde werden ausgetrieben, an die Salzsäure gebunden und können nun auf eine passende Weise untersucht werden. Der Rückstand in dem Kolben wird vorsichtig bis zur Trockniss eingedampft, nachdem vorher durch einen Strom von Kohlensäure die überschüssige Baryterde gefällt worden und dann mit starkem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt das Alkaloïd nun entweder in einem so reinen Zustande

zurück, dass die speciellen Reactionen damit angestellt werden können, oder es muss vorher noch durch wiederholtes Auflösen in Alkohol oder Aether gereinigt werden.

Ausser den hier mitgetheilten haben vielfach in meinem Laboratorium wiederholte Versuche die Zweckmässigkeit der angegebenen Verfahrungsweise und besonders die Brauchbarkeit der Phosphormolybdänsäure als Fällungsmittel für Alkaloïde ergeben, so dass ich auf dieselbe als ein bei chemischen Untersuchungen in vielen Fällen sehr schätzbares Hülfsmittel aufmerksam mache.

XCV.
Umbildung des Mannits und des Glycerins in einen eigentlichen Zucker.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (N. 19.) p. 1002.)

Wässrige Lösungen von Mannit oder Glycerin wurden mit allen möglichen Geweben und stickstoffhaltigen thierischen oder ähnlichen Substanzen zusammengebracht und es zeigte sich in mehreren Fällen die Bildung eines eigentlichen Zuckers, der weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirte und mit Bierhefe sogleich die geistige Gährung erlitt. Die Bedingungen der Entstehung dieses Zuckers sind nur zum Theil mit einiger Genauigkeit zu ermitteln.

So habe ich diese Zuckerbildung beobachtet mit Albumin, Caseïn*), Fibrin, Leim, mit den Geweben der Haut,

---

*) Ich erwähne hier einige Punkte, welche zu Irrungen in diesen Versuchen Veranlassung geben könnten. 1) Das Albumin und das Caseïn enthalten kleine Mengen Zucker, welche man zuvor entfernen

der Nieren, des Pankreas etc., aber immer nur zufällig und ohne die Bedingungen der Erscheinung feststellen zu können.

Ein einziges Gewebe, dasjenige vom Testikel, hat bei Mannit und Glycerin fast regelmässig die Bildung von eigentlichem Zucker hervorgerufen. Man nimmt den Testikel von Menschen oder Thieren (Hahn, Hund, Pferd), schneidet ihn in kleine Stücken und lässt ihn mit einer Lösung von einem Theil Mannit oder Glycerin in zehn Theilen Wasser stehen. Das Gewicht des thierischen Gewebes beträgt, auf trockne Substanz bezogen, ungefähr $^1/_{20}$ vom Gewicht des Mannits und des Glycerins. Der Versuch wird in einer offenen Flasche, im diffusen Lichte und bei einer Temperatur zwischen 10 und 20° vorgenommen. Das Gewebe bleibt zurück ohne zu faulen; wenn es fault, so ist der Versuch misslungen. Die Bildung von Schimmel und besonders von *Penicillium glaucum* ist gleichfalls nachtheilig, wenn auch in geringerem Grade.

Man prüft von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit und findet nach einiger Zeit, welche zwischen drei Monaten und einer Woche schwankt, gewöhnlich das Erscheinen einer Substanz, welche weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt und mit Bierhefe augenblicklich gährt. In diesem Augenblicke giesst man die Flüssigkeit von den Gewebstücken ab und wäscht diese so lange, bis aller Mannit oder alles Glycerin daraus entfernt ist. In diesem Zustande hat das Gewebe die Eigenschaft angenommen, beide Substanzen in wahren Zucker umbilden zu können, und um dies zu erreichen, wiederholt man mit dem präparirten Gewebe den Versuch

---

muss. 2) Der käufliche Mannit, selbst der schönste, enthält noch 1—2 p. C. Zucker, von dem er zuvor gereinigt werden muss. Dieser Zucker stammt aus der Manna, welche 10—15 p. C. davon enthält. Die Menge des in der Manna präexistirenden Zuckers vergrössert sich nicht unter dem Einfluss der Zeit oder durch das Lagern derselben an dunkeln und feuchten Orten. Ausser dem Zucker und dem Mannit enthält die Manna ohngefähr das halbe Gewicht fast unbekannter Substanzen. 3) Das sogenannte gereinigte käufliche Glycerin enthält einen Körper, der fähig ist, das weinsaure Kupfer zu reduciren. Es ist deshalb nothwendig, sich selbst das rohe Glycerin zu reinigen.

wie ich ihn beschrieben habe; man erhält dann fast immer eine gewisse Menge Zucker. Es genügt selbst das Gewebe mit einer Lösung von Mannit oder Glycerin zu imprägniren, um im Verlauf von einigen Wochen eine sehr reichliche Zuckerbildung beobachten zu können.

Einige mit dem Dulcin gemachte Versuche führten zu ähnlichen Resultaten.

Der auf diese Weise gebildete Zucker ist in seinen meisten Eigenschaften ähnlich der Glucose; nur konnte er nicht krystallinisch erhalten werden. Er ist sehr löslich in Wasser, wässrigem Alkohol und in Glycerin, wovon man ihn nicht trennen kann. Dieser Zucker ist sehr hygroskopisch, sehr veränderlich, schon während des Abdampfens seiner Auflösungen, bräunt sich mit Alkalien, reducirt das weinsaure Kupferoxyd-Kali und fällt ammoniakalisches essigsaures Bleioxyd. In Berührung mit Bierhefe geht er unmittelbar in Gährung über unter Biidung von Alkohol und Kohlensäure. Leider konnte wegen seiner leichten Veränderlichkeit und seines schnellen Bräunens beim Concentriren nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, ob derselbe ein Rotationsvermögen besitzt. Ein einziges Mal beobachtete ich eine Abweichung der Uebergangsfarbe von $-5{,}5^0$ auf eine Länge von 200 Millim. in einer Flüssigkeit, welche ungefähr $^1/_{20}$ Zucker enthielt. Dieser Zucker wäre daher linksdrehend und verschieden von Glucose und den meisten andern Zuckerarten hinsichtlich seines Rotationsvermögens. Ich hoffe durch wiederholte Beobachtungen diesen Punkt noch vollständig festzustellen.

Es entstehen nun die Fragen, welchen Ursprung diese Substanz hat und welchen Einfluss das Testiculargewebe auf seine Bildung ausübt?

Ich beschreibe von den zahlreichen zur Aufklärung dieser Fragen gemachten Versuchen nur einen der entscheidensten.

Am 18. December 1856 wurden 2 Grm. frische Testikel eines Hahnes (0,280 Grm. trockne Substanz), 5 Grm. Mannit und 50 Grm. Wasser in eine Flasche gebracht, die mit der Atmosphäre durch eine mit gekrempelter Baumwolle gefüllte Röhre communicirte und die Flasche in ein mässig

warmes Laboratorium gestellt. Der Versuch wurde am 12. April 1857 beendigt. Die Flüssigkeit enthielt 0,250 Grm. eigentlichen Zucker. Die Gewebtheile hatten ihre Form und ihr mikroskopisches Ansehen behalten, und bei sehr genauer Prüfung zeigten sich kaum wahrnehmbare Spuren von Pflanzen. Nach dem Waschen und Trocknen wogen diese Gewebtheile 0,230 Grm., hatten also 0,050 Grm. verloren. Dieser Verlust ist aber mehr scheinbar als wirklich, denn die frischen Testikeln enthalten eine gewisse Menge Salze und andere in Wasser lösliche Substanzen, andererseits zersetzte sich ein Theil des Gewebes und wurde gleichfalls löslich, ohne sich in Zucker umzubilden. Alle diese Produkte sind als Verlust berechnet, obwohl man sie im löslichen und zum Theil coagulirbaren Zustande beim Verdampfen der Flüssigkeit wiederfindet. Beachtet man diese verschiedenen Umstände, so wie die Menge des in diesen und andern Versuchen entstandenen Zuckers, so wird man zur Annahme geführt, ohne von Analogien in der Zusammensetzung und Constitution zu sprechen, welche zwischen den Zuckerten, dem Mannit und dem Glycerin existiren, dass der bei diesen Versuchen gebildete Zucker hauptsächlich oder vielleicht ausschliesslich von der Umbildung des Mannits und des Glycerins herrührt. Ich habe diese Ansicht durch andere Versuche bestätigt, bei welcher das Testiculargewebe, ohne merkbar abzunehmen, bis sieben Mal nach einander die Umbildung des Mannits in Zucker hervorbrachte.

Diese Erscheinungen zeigen, dass der Einfluss des Testiculargewebes mit den sogenannten Contactwirkungen der anorganischen Chemie zusammenzustellen ist, was durch die Beständigkeit der mikroskopischen Structur des Gewebes während der Dauer des Versuchs bestätigt wird. Es ist dies aber nur eine Muthmaassung, denn die thierischen Gewebe besitzen nicht die Unveränderlichkeit in ihrer Zusammensetzung, welche so oft die mineralischen Contactsubstanzen charakterisirt. Während das Gewebe wirkt, zersetzt es sich fortwährend, ohne jedoch zu faulen, wie dies durch Analyse bewiesen worden ist.

Man kann daher nicht mit Sicherheit entscheiden, ob

das Gewebe durch Contact wirkt, zufolge seiner organischen Structur oder seiner chemischen Constitution, oder ob seine Zersetzung selbst einigen Einfluss ausübt. Endlich bewirkt die Berührung mit der Luft, ohne welche diese Versuche nicht gelingen, eine weitere Verwickelung, denn es ist durch diesen die Entstehung thierischer und besonders vegetabilischer Wesen möglich und diese konnte nicht vollständig vermieden werden; es scheint aber dass diese bei der Bildung des Zuckers eher nachtheilig als günstig wirkt. In den glücklichsten Versuchen war die Bildung organisirter Wesen gerade ein allergeringster.

Diese Details zeigen, wie zusammengesetzt die Erscheinungen der Gährung sind, wie viele noch unbekannte und dunkle Elemente sie einschliesst. Dennoch können die Chemiker die Kräfte, welche sie hervorrufen, in Bewegung setzen, sie auf bestimmte Körper wirken lassen und sie zur Vollendung bestimmter Metamorphosen benutzen, fast auf dieselbe Weise, wie sie die gewöhnlichen Affinitäten wirken lassen, deren eigentliche Natur ihnen nicht viel besser bekannt ist. Die Anwendung von Fermenten unterscheidet sich nur durch die Präexistenz einer Form, einer eigenthümlichen Constitution, welche ausserordentlich veränderlich ist und ohne unser Zuthun unter dem Einflusse des Lebens entstanden ist.

Die vorstehenden Versuche unterscheiden sich jedoch durch ihren synthetischen Charakter von bis jetzt bekannten Gährungen. Statt den Zucker, den Mannit, das Glycerin in Alkohol, Milchsäure, Buttersäure umzuwandeln, in Verbindungen, welche einfacher und schwerer zu zersetzen sind, haben sie dahin geführt, den Mannit und das Glycerin, zwei ziemlich stabile Körper ohne Rotationsvermögen, weshalb sie den Körpern nahe stehen, welche wir hervorzubringen im Stande sind, in Substanzen umzubilden von geringerer Stabilität und von höherer Ordnung, d. h. in einen wahren Zucker, analog den Zuckerarten, welche sich unter dem Einfluss des Lebens in vegetabilischen und animalischen Geweben bilden.

XCVI.

Notizen.

1) *Berichtigung zu der Notiz, betreffend das Fraxin.*

Die Darstellung des Fraxins geschieht nach Fürst zu Salm-Horstmar nicht, wie irrthümlich Bd. LXXI, 250 dies. Journals angegeben, aus dem Niederschlag mit Bleizucker, sondern aus dem Bleiniederschlag, welcher in der von der Bleizucker-Fällung abfiltrirten Flüssigkeit bei Zusatz von Bleiessig entsteht.

Gleichzeitig berichtigt der Verf. (Pogg. Ann. CI, 400) seine Angabe über die rothe Fluorescenz eines in dem kalten Weingeist-Extract enthaltenen, durch kaltes Wasser fällbaren Körpers (s. dies. Journ. LXXI, 251) dahin, dass nur eine Beimengung von Chlorophyll die Ursache der rothen Fluorescenz sei und dass bei sorgfältiger Befreiung von der obersten Schicht die Rinde einen gelben verharzenden Stoff abgiebt, der eine Emulsion ohne rothe Fluorescenz bildet.

Das Fraxin des Fürsten Salm-Horstmar hat eine andere Bereitungsweise und andere Eigenschaften als Buchner's Fraxinin, womit es der Namensähnlichkeit wegen leicht verwechselt werden könnte.

---

2) *Neue Quelle für Selen.*

Nach einer Mittheilung des Hrn. Apotheker L. Giseke in Eisleben (Archiv d. Pharm. CXL, 298) wird auf dem Entsilberungswerke der Mannsfelder Gewerkschaft Selen in solcher Menge gewonnen, dass es zu 8 Rthlr. pro Unze verkäuflich ist und der Verfasser den Vertrieb übernommen hat.

Es findet sich das Selen als Flugstaub in dem hohen Schornstein der Röstöfen, in denen die aus dem Kupferschiefer gewonnenen Kupfer- und Spursteine der gelinden

Röstung Behufs der nachmaligen Silberextraction mittelst Wasser unterworfen werden. Der Flugstaub fällt von Zeit zu Zeit herab und wird beim jedesmaligen Kaltlegen der Oefen gesammelt. Er besteht aus fein vertheilter Kohle, schwefelsauren Salzen, freier Schwefelsäure und fein vertheiltem Selen. Dr. Böttger gewinnt letzteres daraus auf folgende Art: Nach erfolgtem Abschlämmen wird die Lauge filtrirt, der getrocknete Rückstand mit einem gleichen Theil Pottasche oder calcinirter Soda im hessischen Tiegel geschmolzen und die pulverisirte Schmelze auf einem Colatorium mit heissem Wasser ausgelaugt.

Aus der dunkelbraunrothen Colatur lässt man an der Luft das Selen sich ausscheiden, trocknet dieses, destillirt es aus einer Porcellanretorte, schmilzt das Destillirte in einem Porcellantiegel um und giesst es in Stengelform.

3) *Ueber das Amylen.*

Seit der Anwendung, die Dr. Snow zuerst vom Amylen zur Anästhesirung gemacht hat, ist dieses Präparat vielfach dargestellt worden, aber es scheint nur selten die reine Verbindung $C_{10}H_{11}$ gewonnen zu sein. Nach den Versuchen von P. Duroy (*Journ. de Pharm. XXXI*, 323) ist die Reindarstellung eines sauerstofffreien Produkts von nahezu constantem Siedepunkt mühsam und mit wenig Ausbeute gelohnt. Das Resultat der Versuche, welche der Verf. in dieser Beziehung angestellt, ist wesentlich folgendes:

Das sorgfältig gereinigte Fuselöl wird in einer kupfernen Destillirblase im Sandbad mit einer Lösung von Chlorzink von 75° B. oder besser mit festem Chlorzink destillirt, welches zuvor mit Amylalkohol getränkt und mit ungefähr $^1/_6$ des zu verbrauchenden Fuselöls übergossen ist, die übrigen $^5/_6$ lässt man, wie bei der Aetherdestillation, allmählich aus einem Gefäss zufliessen. (Das Verhältniss des Chlorzinks zum Fuselöl giebt der Verf. nicht an.)

Das Destillat muss so lange mit einer sehr verdünnten

Chlorzinklösung wieder destillirt werden, als Kali die Anwesenheit des Fuselöls noch anzeigt. Dann schüttelt man das Produkt mit trocknem Chlorzink, decantirt, destillirt und wiederholt diese Operation. Auf diese Art gewinnt man ein Produkt, welches nicht mehr auf Natrium reagirt, aber noch keinen constanten Siedepunkt hat. Es kochte zwischen 29—45°; bei der Rectification gingen die flüchtigsten Theile verloren und der Verf. erhielt schliesslich ein Destillat von 35° Siedepunkt constant, welches sich nach langer Berührung mit Kali nicht mehr färbte und damit erhitzt keine Valeriansäure bildete. Er betrachtet es als reines Amylen, obwohl er keine Analyse damit angestellt zu haben scheint.

Wenn man das Fuselöl, auf einmal mit der Chlorzinklösung gemengt, anwenden will, so ist es besser, die Mischung mehre Tage stehen zu lassen, ehe man sie der Destillation unterwirft, denn die Ausbeute an Amylen ist reicher. Man erhält zwar mittelst concentrirter Chlorzinklösung mehr Amylen, als mit verdünnter, aber dann hat das Destillat einen stärkern unangenehmern Geruch.

Das Fuselöl löst ungefähr $^1/_{10}$ seines Gewichts an trocknem Chlorzink auf, aber diese Menge reicht nicht aus, um es in Kohlenwasserstoff zu zerlegen. Ein Ueberschuss trocknen Chlorzinks kann innerhalb 24 Stunden einen Theil des Fuselöls verkohlen.

Das gewöhnlich zur Anästhesirung gebrauchte Amylen hat nach des Verf. Versuchen keinen constanten Siedepunkt, denn das von Snow kochte bei 30—46°, das von Menier bei 29—75°, das von Hepp bei 30—62° und das von ihm vor der letzten Reinigungsoperation erhaltene bei 31 — 57°.

---

4) *Bildungsweise der Capron- und Buttersäure.*

In dem frischen Wasser eines kleinen Bachs des Landrosteibezirks Stade, der in einer moorigen Gegend entspringt, fand Dr. Kraut (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, pag. 29) die gewöhnlichen Mineralbestandtheile und eine fast eben so grosse Menge organischer Substanz. Als dieses Wasser einige Monate in halb damit gefüllten Gefässen gestanden hatte, entwickelte es beim Abdampfen Schwefelwasserstoff und den Geruch nach flüchtigen fetten Säuren. Es wurde der Verdampfungsrückstand mit Schwefelsäure destillirt und ein stark saures Destillat mit oben aufschwimmenden Oeltropfen erhalten. Aus diesem wurden die Barytsalze nach der gewöhnlichen Art gewonnen und diese zeigten die Eigenschaften des buttersauren und die procentige Zusammensetzung eines Gemenges.

Durch Absättigung eines neuen Quantums Destillat mit Natron und unzureichende fractionirte Sättigung des Salzes mit Schwefelsäure erhielt man bei der Destillation allmählich 4 Antheile Destillat, deren Barytsalze I. 44,53 p. C., II. 44,79 p. C., III. 42,33 p. C. und IV. 44,18 p. C. Baryt enthielten. Sie waren also alle Gemenge aus capronsaurem und buttersaurem Baryt. Aus III. und IV. wurde das Silbersalz dargestellt, welches die dem capronsauren Silberoxyd entsprechende Menge Metalloxyd enthielt und aus der Mutterlauge des Barytsalzes IV. erhielt man beim Eindampfen zur Trockne ein Barytsalz mit dem Gehalt des buttersauren Baryts an Baryterde.

Andere fette Säuren liessen sich in dem Wasser nicht entdecken.

Da das frische Wasser frei von flüchtigen Säuren war, so liegt der Schluss über ihre Entstehung aus der gelösten oder darin suspendirten organischen Substanz nahe.

---

5) *Silber im Seewasser.*

Die Beobachtung Malaguti's, Durocher's und Sarzeau's über die Anwesenheit des Silbers im Seewasser (s. dies. Journ. XLIX, 421) veranlasste F. Field (Philos. Mag. (4.) XIII. No. 89, p. 524), die Kupferbeschläge solcher Schiffe, die lange zur See gewesen waren, auf ihren Silbergehalt zu untersuchen, denn es war voraussichtlich, dass das Kupfer Silber niedergeschlagen haben würde. In der That fand sich dies bestätigt und der Argwohn, dass das Silber ursprünglich im Kupfer vorhanden gewesen, widerlegte sich in einigen Fällen dadurch, dass man auf dem Schiff, dessen Beschlag untersucht wurde, gleichzeitig von dem unversehrten Metall, welches als Reserve aufbewahrt wurde, etwas zur Analyse nehmen konnte. So enthielt z. B. das ursprüngliche Metall, welches zu einem Beschlag verwendet war, nur per Ton 19 Drachm. 14 Grs. Silber, und dasselbe, nachdem das damit beschlagene Schiff nahezu 3 Jahre zu See gewesen, 7 Unzen 13 Drachm. per Ton, also fast 8 Mal so viel.

Zuweilen trifft man auf ein für Schiffsbeschläge bestimmtes Metall, welches selbst frisch unverhältnissmässig reich an Silber ist. Solches Metall ist in der Regel das Produkt von der Zusammenschmelzung alter corrodirter Schiffsbeschläge.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.











